

SÉRIE A, N° 1732

N° D'ORDRE :

2598

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges LÉVY

Ancien élève de l'Ecole Polytechnique.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU 2-ÉTHYLNAPHTALÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1937** devant la Commission d'examen

10 NOV 1937

M. Ch. FABRY..... *Président.*

Mme RAMART-LUCAS..... } *Examineurs.*

M. P. JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

SÉRIE A, N° 1732
N° D'ORDRE :
2598

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges LÉVY

Ancien élève de l'Ecole Polytechnique.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU 2-ÉTHYLNAPHTALÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Juillet 1937** devant la Commission d'examen

M. Ch. FABRY.....	} <i>Président.</i> <i>Examineurs.</i>
Mme RAMART-LUCAS.....	
M. P. JOB.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1937

MM.

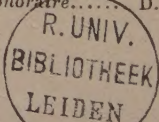
Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	{	H. LEBESGUE.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		A. FERNBACH.	AUGER.	VESSIOT.
		Émile PICARD.	BLAISE.	PORTIER.
		Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	MOLLIARD.
		GUILLET.	LESPIEAU.	LAPICQUE.
		PÉCHARD.		

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	ROBERT-LÉVY....	† Physiologie comparée.
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Henri VILLAT....	† Mécanique des fluides et applications.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
E. CARTAN.....	† Géométrie supérieure.	M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	E. ESCLANGON....	† Astronomie.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.
Charles FABRY....	† Enseignement de Physique.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
Charles PÉREZ....	† Zoologie.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Léon BERTRAND ..	† Géologie structurale et géologie appliquée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	† Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM ..	† Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSQ.....	† Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
A. MICHEL-LÉVY.	† Pétrographie.	GARNIER.....	† Mathématiques générales.
H. BÉNARD... ..	† Mécanique expérimentale des fluides.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides.
A. DENJOY.....	† Application de l'analyse à la Géométrie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	† Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	† Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
A. DUFOUR.....	† Physique (P. C. B.).	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
M. JAVILLIER....	Chimie biologique.	LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAYON.....	Chimie organique
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR GEORGES DARZENS
Professeur à l'Ecole Polytechnique.

LIBRARY
1880-1881
1881

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU 2-ÉTHYLNAPHTALÈNE

Par GEORGES LÉVY

INTRODUCTION

Si le 1-éthyl-naphtalène semble avoir été reconnu depuis déjà assez longtemps dans une matière grasse qui accompagne la gangue de certains minerais de mercure par Goldschmidt et Schmitt ⁽¹⁾, ce n'est que tout récemment que le 2-éthyl-naphtalène a été trouvé dans les goudrons de houille par Kruber et Schade ⁽²⁾. Jusqu'alors, on n'avait observé dans ces goudrons que des homologues mono- et diméthylés du naphtalène. Ces deux savants ont traité par une ingénieuse méthode de sulfonation fractionnée la partie naphtalénique des goudrons distillant de 240° à 270° et qui était considérée comme un mélange (après extraction du 2-méthyl-naphtalène cristallisé) de 1-méthyl-naphtalène et de diméthyl-naphtalènes ; en traitant 3 000 g. de ce mélange successivement par 5 fois 600 g. d'acide sulfurique à 96 o/o ; ils ont extrait des fractions moyennes, par désulfonation, 60 g. d'un carbure dont le picrate fond à 70° et qu'ils ont identifié avec le 2-éthyl-naphtalène.

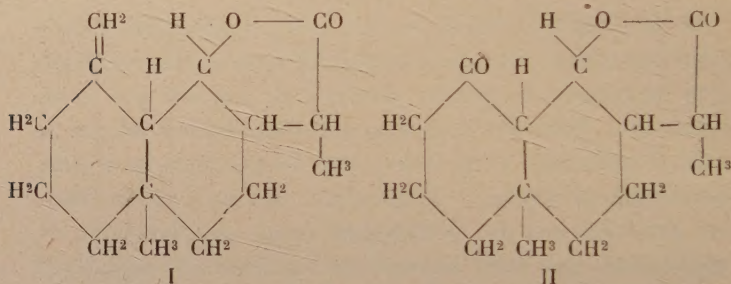
Avant cette découverte, le 2-éthyl-naphtalène n'avait été ren-

⁽¹⁾ *Monatsh.*, 2 (1881), 20

⁽²⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 69 (1936), 1724

contré que comme produit résultant de la dégradation de produits naturels, et encore très rarement : Orlow ⁽¹⁾ a remarqué qu'il s'en forme dans le cracking hydrogénant du phénanthrène. Il traite dans un autoclave 200 g. de phénanthrène à 440°-450° sous pression d'hydrogène, la pression initiale à froid étant de 75 atm., et en présence d'un catalyseur constitué par des oxydes de cuivre, de nickel et de fer. Si on laisse l'action se prolonger 48 heures, on ne retrouve que des produits benzéniques, mais si on la limite à 20 ou 24 heures, on trouve des corps naphthaléniques, dont 13 g. qui distillent de 245° à 270° et formés en grande partie par du 2-éthyl-naphtalène donnant un picrate fondant à 71°-76°.

Ce carbure a été également trouvé par Karl Fr. W. Hansen ⁽²⁾ au cours d'une étude sur la constitution de l'isoalanto-



lactone, produit amer extrait de la racine de cassis. En traitant par l'ozone la dihydroisoalantolactone de formule I cet auteur a préparé la céto lactone de formule II qui successivement réduite par la méthode de Clemmensen, puis déshydrogénée par le sélénium, a fourni du 2-éthyl-naphtalène dont le picrate fond à 70°. Ce travail a été repris par Ruzicka et Pieth ⁽³⁾ qui sont arrivés au même produit de dégradation ; toutefois, le 2-éthyl-naphtalène obtenu est plus pur et son picrate fond à 75°-76°.

⁽¹⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 60 (1927), 1950.

⁽²⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 64 (1931), 1904.

⁽³⁾ *Helv. Chim. Acta* (1931), 1093.

En dehors de ces exemples, où ce naphthalène a été trouvé dans des produits naturels ou par dégradation de corps naturels, toutes les fois qu'on le rencontre dans la bibliographie, il a été préparé par synthèse.

Par ailleurs, lorsque ce travail a été entrepris, et avant les publications partielles que j'ai faites sur l'éthyl-naphtalène, on ne connaissait avec précision aucun dérivé de ce corps; seul Marchetti avait décrit un naphtol préparé par sulfonation suivie de fusion alcaline, sans préciser la constitution du corps préparé⁽¹⁾.

J'ai donc été amené, d'abord à préparer un 2-éthyl-naphtalène très pur et à définir les constantes exactes de ce carbure. Certaines remarques faites au sujet de cette préparation m'ont amené à étudier l'hydrogénation, dans des conditions facilement réalisables au laboratoire, du 2-éthyl-naphtalène. J'ai ensuite étudié certains dérivés de substitution de ce corps obtenus par action directe de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique; j'ai recherché leur constitution, que j'ai comparée à celle des dérivés préparés de façon analogue à partir de l'homologue inférieur, le 2-méthyl-naphtalène; j'ai pu préciser cette constitution, là où cela n'avait pas été fait avec une rigueur suffisante pour ce dernier corps. Enfin, pour ces diverses études, je me suis attaché à utiliser des méthodes de recherche tout à fait générales, c'est-à-dire susceptibles d'aboutir pour n'importe quel 2-alcoyl-naphtalène.

Ce travail sera divisé en quatre parties :

- 1^o Préparation du 2-éthyl-naphtalène pur ;
- 2^o Etude de l'hydrogénation du 2-éthyl-naphtalène ;
- 3^o Etude de la nitration du 2-éthyl-naphtalène et des dérivés aminés et naphtoliques correspondants ;
- 4^o Etude de la sulfonation du 2-éthyl-naphtalène et des dérivés naphtoliques correspondants.

Il a été entièrement effectué au laboratoire de M. le profes-

(1) *Gazz. Chim. ital.* 41 (1881), 442.

seur Darzens à l'Ecole Polytechnique. M. Darzens m'a fait profiter de sa grande expérience et de son immense érudition ; je tiens à lui exprimer ici ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie également Mme Ramart-Lucas, professeur à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu faire exécuter à son laboratoire certains diagrammes d'absorption dans l'ultra-violet, dont la connaissance m'a beaucoup aidé pour une partie de ce travail

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU 2-ÉTHYLNAPHTALÈNE PUR

Le 2-éthylnaphtalène, qui, comme on l'a vu, est très rare dans la nature, a été préparé par différents procédés qui peuvent se classer dans trois catégories :

- a) La synthèse de Fittig.
- b) La synthèse de Friedel et Crafts.
- c) La réduction du 2-acétylnaphtalène.

a) La *synthèse de Fittig* appliquée au brome-naphtalène et au bromure d'éthyle a été indiquée pour la première fois par Fittig et Remsen ⁽¹⁾ qui n'ont pas spécifié l'isomère bromé employé. Plus tard, Brunel ⁽²⁾ a utilisé l'action, à 60°, du sodium sur un mélange de 2 brome-naphtalène et de bromure d'éthyle. A partir de 24 g. de 2-brome naphtalène, il a préparé 13 g. d'un produit assez impur distillant de 240° à 270° et dont il a extrait un 2-éthylnaphtalène cristallisable dont le picrate fond à 69°.

On voit que le rendement n'est pas très élevé, et, de plus, le dérivé bromé n'est pas d'une préparation aisée, puisque, par action directe du brome sur le naphtalène, c'est en position α que se fixe Br.

b) La *synthèse de Friedel et Crafts* permet de condenser un dérivé halogéné de l'éthane, soit sur le naphtalène, soit sur la tétraline; dans ce dernier cas, l'opération doit être évidemment suivie d'une déshydrogénation.

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, **155** (1870), 118.

⁽²⁾ *Ber. d. Chem. Gesells.*, **17** (1884), 1180

Marchetti ⁽¹⁾ a appliqué cette méthode au naphthalène sur lequel il a condensé le chlorure d'éthyle au moyen de chlorure d'aluminium : le carbure ainsi préparé est incristallisable et son picrate fond à 71°. Brunel a également utilisé cette préparation (*loc. cit.*).

Elle permet d'après ces auteurs d'obtenir l'isomère β , mais on ne peut éviter la formation simultanée de l'isomère α et aussi de naphthalènes di- et poly-éthylés.

On peut peut-être rattacher à la synthèse de Friedel et Crafts de nombreuses préparations assez récentes, indiquées dans des brevets allemands et anglais et qui consistent à fixer, par simple addition, l'éthylène sur le naphthalène sous une pression de 20 atm. Le catalyseur employé est du chlorure d'aluminium, du bromure d'aluminium, certains préconisent même le fluorure de bore, d'autres le silicate d'aluminium. La température de la condensation varie de 50° à 200°. Ces préparations, certes susceptibles d'utilisation industrielle, présentent les mêmes inconvénients que les précédentes du point de vue de la pureté des produits obtenus.

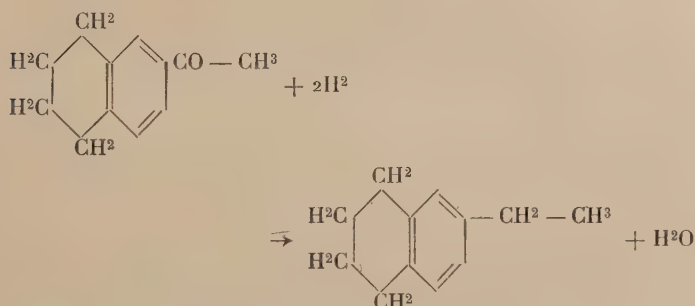
Plus récemment, Barbot ⁽²⁾, au cours d'une étude sur la synthèse des homologues du naphthalène, a condensé le bromure d'éthyle sur la tétraline en employant comme condensant le bromure d'aluminium, qu'il a trouvé préférable au chlorure. La fixation du groupe éthyle se fait évidemment sur le noyau benzénique de la tétraline, et presque exclusivement en position β . En déshydrogénant ensuite l'éthyltétraline ainsi obtenue, Barbot a préparé le 2 éthyl-naphthalène. Il est cristallisable et son picrate fond à 72°-73°, point de fusion notablement plus élevé que les précédents. Malheureusement, le rendement d'une condensation ne dépasse pas 35 o o et on ne peut affirmer qu'il ne se forme absolument qu'un seul isomère.

(¹) *Gaz. Chim. ital*, **11** (1881), 265 et 439.

(²) *Bull. Soc. Chim.* [4], **48** (1930), 1317.

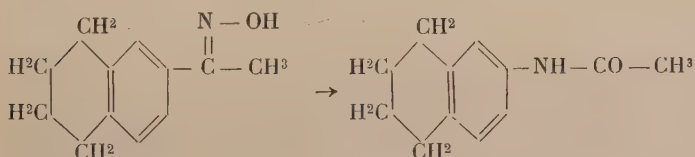
c) Il existe enfin une troisième méthode qui consiste à réduire le 2-acétylnaphtalène.

Avant d'entamer cette question, je signalerai d'abord une synthèse qui peut se rattacher à celle-ci et qui consiste à réduire le 2-acétyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8) suivant le schéma :



puis à déshydrogérer l'éthyltétraline obtenue.

La cétone en question a été préparée par Schwarzin ⁽¹⁾ par action de chlorure d'acétyle sur la tétraline en présence de AlCl_3 dans le sulfure de carbone. L'auteur démontre la constitution de la cétone par transposition de Beckmann de son oxime suivant la réaction :



qui ne donne que du 2-acétaminotétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8) connu.

Cette cétone est ensuite réduite en éthyltétraline par la méthode de Clemmensen, opération qui a été effectuée par Fleischer et Siefert ⁽²⁾, et enfin, dans un travail général sur les déshydrogénations, von Braun, Hahn et Seemann ⁽³⁾ ont

⁽¹⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 35 (1902), 2511.

⁽²⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 53 (1920), 1259.

⁽³⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 55 (1922), 1691.

déshydrogéné cette tétraline par passage, dans un tube chauffé à 650°, sur de la ponce garnie d'oxyde de plomb, dans un courant de CO². Le 2-éthylnaphtalène ainsi obtenu a un picrate fondant à 72°, mais le rendement de la déshydrogénation ainsi pratiquée n'est que de 20 o/o et les conditions requises de température sont très étroites.

Il reste enfin la méthode de la réduction du 2-acétylnaphtalène qui est celle que j'ai employée, car la cétone de départ est cristallisée et peut par conséquent être obtenue aussi pure qu'on le désire. Elle est elle-même préparée par une réaction de Friedel et Crafts dont j'ai déjà exposé les inconvénients. Toutefois comme l'isomère cherché est cristallisé et l'autre liquide, la séparation rigoureuse est facile.

D'autre part, lors de la préparation de cette cétone connue sous le nom de cétone D, il est possible, comme M. Darzens l'a montré, d'orienter la synthèse de Friedel et Crafts de manière à ne produire presque exclusivement que l'isomère β cherché. M. Darzens a en effet remarqué que le complexe qui se forme au cours de la condensation entre la naphthaline, le chlorure d'aluminium et le chlorure d'acétyle, était soluble dans le nitrobenzène, quand la condensation a lieu en position β , et au contraire dans le chlorbenzène, quand elle se fait en position α . Or, van t'Hoff a fait remarquer que, quand plusieurs corps peuvent se former, c'est le plus soluble dans les conditions de la réaction qui se forme surtout. Donc, en effectuant la réaction dans le nitrobenzène, on obtiendra avec un très bon rendement le β -acétylnaphtalène. Dans le chlorbenzène on aurait eu l'isomère α .

La réduction de la cétone D peut se faire par la méthode de Clemmensen, par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique.

Toutefois l'expérience m'a montré que le rendement était très faible. A côté du carbure cherché, on observe la formation de queues abondantes et de consistance vitreuse; elles sont dues sans doute à la polymérisation du vinylnaphtalène, produit intermédiaire de la réduction. La formation de ce

vinyl-naphtalène était à prévoir ; Clemmensen a en effet montré que, dans la réduction de l'acétophénone en éthylbenzène, il se formait du styrolène ; il l'a même isolé en ne poussant pas la réduction jusqu'au bout. Il faut signaler que, dans un travail tout récent, Elmore L. Martin a indiqué une modification de la réaction de Clemmensen qui permet d'augmenter les rendements de cette réaction ; elle consiste à opérer en présence d'un solvant, généralement le toluène ⁽¹⁾. L'auteur dans ces conditions a réussi à réduire du 2-acétylnaphtalène en 2-éthyl-naphtalène avec un rendement de 52 o/o. Toutefois, ce procédé continue à n'être pas avantageux, d'autant plus que la fraction non constituée par l'éthyl-naphtalène est inutilisable.

J'ai donc finalement employé une préparation indiquée par MM. Darzens et Rost et qui consiste à réduire la cétone D en éthyl-naphtalène par hydrogénation directe en présence d'un catalyseur constitué par du nickel réduit de son oxyde, le tout à la pression atmosphérique et à la température de 200° ⁽²⁾.

J'ai réussi à obtenir de cette façon un 2-éthyl-naphtalène dont les constantes indiquent qu'il est plus pur que celui obtenu par les autres procédés ; en effet, son picrate fond à 76°5-77° ; lui-même est cristallisable et fond à -7°/-6°. Depuis que j'ai publié ces constantes ⁽³⁾ et s'y référant, Ruzicka a retrouvé un point de fusion voisin pour le picrate d'un 2-éthyl-naphtalène obtenu, comme je l'ai déjà indiqué, au cours d'une étude sur la constitution de l'isoalantolactone.

Toutefois cette préparation n'est pas sans présenter certaines difficultés du point de vue du réglage de la vitesse de l'hydrogénation. En effet bien que le nickel, qui est employé comme catalyseur, ait été préparé par réduction de son oxyde

⁽¹⁾ *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936), 1438.

⁽²⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 146 (1908), 934.

⁽³⁾ *C. R. Ac. Sc.*, 192 (1931), 1937.

par l'hydrogène à la température élevée de 370° , il s'est révélé comme encore assez actif pour pouvoir catalyser non seulement la réduction du groupe $-\text{CO}-$ en $-\text{CH}_2-$, mais encore pour permettre la tétrahydrogénation du carbure ainsi préparé. Ce fait peut paraître surprenant, étant donné que, pour réaliser la tétrahydrogénation du naphthalène ordinaire, Leroux avait dû employer un nickel réputé beaucoup plus actif, puisque préparé à la température de 280° (1).

En fait, en écoulant la cétone D dans le tube de catalyse à une vitesse assez faible pour que la réduction du groupe $-\text{CO}-$ soit totale pendant le trajet dans le tube, on ne peut pas éviter la formation, à côté de l'éthyl-naphtalène, d'un carbure non combinable à l'acide picrique et constitué par de l'éthyl-tétrahydronaphtalène. Cette tétraline se forme dans la proportion de près de 50 o/o.

Néanmoins, cette manière d'opérer est préférable à la méthode de Clemmensen même modifiée par E. L. Martin, car la tétraline obtenue peut être séparée facilement du carbure naphthalénique, puisqu'elle ne se combine pas à l'acide picrique; d'autre part son étude n'est pas sans intérêt; et, enfin, on peut la transformer avec un bon rendement en éthyl-naphtalène par déshydrogénation au moyen du soufre.

Enfin, elle est supérieure à toutes les autres synthèses indiquées, car le produit obtenu est très pur et exempt de l'isomère α . Cette absence d'un autre isomère est très importante pour la suite de ce travail. On verra en effet que les dérivés de l'éthyl-naphtalène cristallisent avec une certaine difficulté, il est nuisible de l'augmenter encore en employant un carbure de départ d'une pureté insuffisante; et cela justifie que j'aie employée une méthode de préparation qui n'est certainement pas la plus simple.

(1) *Ann. de Chimie* [8], **21** (1910), 466.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Je décrirai successivement :

1° La préparation du 2-acétylnaphtalène.

2° La réduction de cette cétone en 2-éthylnaphtalène.

3° La purification du carbure ainsi obtenu.

Préparation du 2-acétylnaphtalène $C^{12}H^{10}O$. — Cette cétone a été introduite dans l'industrie de la parfumerie par M. Darzens et c'est sur ses indications que j'ai réalisé la préparation qui va être décrite.

On dissout une molécule de naphtalène dans 5 fois son poids de nitrobenzène et on ajoute 1,1 molécule de chlorure d'acétyle. On refroidit à -5° par un mélange de glace et de sel et on introduit petit à petit en agitant énergiquement 1,1 molécule de chlorure d'aluminium anhydre finement pulvérisé, à une vitesse telle que la température s'élève pas à plus de 0° ; le dégagement de chaleur est d'ailleurs très faible. Le chlorure d'aluminium se dissout, il se fait avec le naphtalène et le chlorure d'acétyle un complexe de couleur vert foncé, l'ensemble est homogène et on n'observe aucun dégagement d'acide chlorhydrique. Si, à ce moment, on ajoutait de l'eau, on ne retrouverait que du naphtalène et de l'acide acétique ; il convient de chasser au préalable l'acide chlorhydrique au vide ; son départ provoque un fort bouillonnement ; quand il a cessé, on verse sur de la glace. La solution nitrobenzénique se décolore complètement ; on la lave à l'eau légèrement chlorhydrique puis au carbonate de soude et enfin on distille au vide : le nitrobenzène passe d'abord, puis l'acétylnaphtalène de 170° à 180° sous 15 mm. ; il ne tarde pas à se prendre en masse ; on essore une huile constituée par de l' α -acétylnaphtalène, qui s'est malgré tout formé, et qui contient en dissolution un peu de l'isomère β . En redistillant cette huile, on retrouve en queue un peu de cétone D, car l'isomère β a un point d'ébullition de 3° plus élevé que l'autre. Finalement, la cétone cherchée est obtenue

avec un rendement qui dépasse 85 o/o. On la purifie par cristallisation dans l'acide acétique, opération qui ne réduit presque pas le rendement.

Le point de fusion de la cétone pure est de 53°5.

Réduction de la cétone D en 2-éthyl-naphtalène $C^{12}H^{12}$. — Cette réduction s'effectue en écoulant goutte à goutte une solution de cétone dans son poids de benzine sur de la ponce nickelée chauffée à 200° et dans un courant d'hydrogène. La préparation du catalyseur se fait par déshydratation et réduction successives de l'oxyde de nickel hydraté vert, opérations qui ont lieu dans le tube même où on fera ensuite la préparation de l'éthyl-naphtalène. Je commencerai donc par décrire l'appareillage.

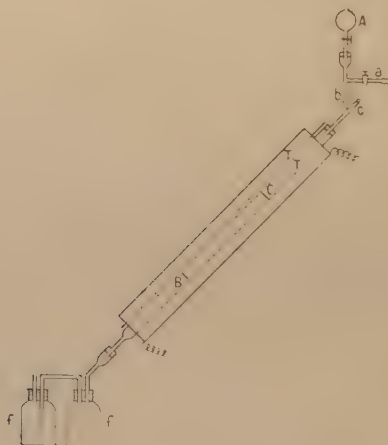


Fig. 1.

Appareillage. — Le tube de catalyse chauffé électriquement est très simplement constitué de la manière suivante :

Un tube T de verre Pyrex de 2 mm. d'épaisseur, de 75 cm. de longueur et de 3 cm. de diamètre intérieur est prolongé à une de ses extrémités par un tube à dégagement

de 10 cm. de long et de 1 cm. de diamètre. Il est entouré d'une double couche de papier d'amiante collé à la colle de pâte. Le long d'une génératrice du tube T on applique un autre tube de Pyrex T' de 1 cm. de diamètre intérieur, également entouré de papier d'amiante et qui servira de tube thermométrique. Les deux tubes sont maintenus serrés l'un contre l'autre par un enroulement de fil nickel-chrome de 12/10. Cet enroulement comporte 4 spires par centimètre et servira de résistance de chauffage; il s'arrête à 5 cm. de l'extrémité antérieure du tube pour éviter de chauffer le bouchon.

L'ensemble est entouré d'une double couche de cordon d'amiante, puis d'une couche de carton d'amiante et enfin de deux nouveaux enroulements de cordon.

Le tube est incliné à 45° et sa partie supérieure est fermée par un bouchon percé d'un trou pour le passage d'une tubulure constituée comme l'indique la figure 1 et qui sert à l'introduction simultanée du corps à hydrogéner et de l'hydrogène. Le gaz arrive par la tubulure *a*, le liquide s'écoule par *b* d'une ampoule à brome A, enfin la tubulure *c*, concentrique au tube T, sert éventuellement à placer un thermomètre dans l'axe du tube de catalyse.

A la partie inférieure du tube, on dispose un flacon *f* à deux tubulures dont l'une sert à recevoir le produit provenant du tube T et l'autre à évacuer l'excédent d'hydrogène qui est reçu dans un autre flacon *f'* jouant le rôle de compte-bulles.

La température est indiquée par un thermomètre placé dans le tube T'. Pour légitimer cette méthode de mesure, il fallait être sûr que la température ainsi lue était identique à celle donnée par un thermomètre introduit par la tubulure *c* dans l'axe du tube T; j'ai fait cet essai après avoir rempli le tube T de pierre ponce; en prenant soin de placer les deux réservoirs au même niveau pour égaliser les corrections de colonne émergente, j'ai constaté que l'écart entre les deux

thermomètres ne dépassait pas 2° à la température de 360° ; à 250°, elle n'atteint pas 1° ; cette concordance est la même en tous les points du tube ; elle se poursuit quand on fait passer le courant d'hydrogène.

Dans la suite, on lira donc la température dans le tube T', ce qui sera plus commode, car l'introduction d'un thermomètre dans le tube T chargé de pierre ponce est malaisée.

D'autre part, j'ai étudié la répartition des températures sur toute la longueur du tube de catalyse, j'ai constaté que la température était rigoureusement constante sur toute une longueur BC de 30 cm. D'après ce qu'on a vu dans la première partie de ce chapitre, cette remarque est importante ; il fallait être sûr que tout le nickel a été obtenu à la même température. Si en effet une fraction avait été obtenue à une température inférieure, son activité aurait été plus grande, et cela aurait pu être une raison de la tétrahydrogénation d'une partie du produit obtenu.

Chauffage du tube. — On dispose en série sur la spirale de chauffage un rhéostat à curseur et un ampèremètre. L'appareil ainsi constitué permet d'obtenir avec précision toutes les températures comprises entre 140° et 400° en consommant de 1,3 à 3,4 ampères sous 110 volts.

Préparation du catalyseur. — On garnit de la pierre ponce humectée d'eau, d'oxyde de nickel vert hydraté, puis on la sèche à l'étuve ; l'adhérence de l'oxyde est excellente. Ensuite, on remplit le tube T depuis sa partie inférieure jusqu'en B de ponce non nickelée, de ponce nickelée de B en C et enfin de ponce inactive de C jusqu'à sa partie supérieure ; moyennant cette précaution, on est sûr que tout le nickel préparé aura la même activité catalytique.

L'hydrogène utilisé, tant pour préparer le catalyseur que pour la réduction ultérieure, provient d'un tube de gaz comprimé ; il est d'origine électrolytique, sa seule impureté est donc pratiquement de l'oxygène ; pour l'éliminer, on se bornera à faire passer le gaz sur un tortillon de toile de cuivre

chauffé au rouge, puis dans un laveur à acide sulfurique, qui fera office de compte-bulles, et enfin dans un tube en U garni de potasse caustique. L'expérience a prouvé que cette purification était suffisante et qu'un barbotage dans des solutions alcaline et acide de permanganate n'augmentait pas la durée d'utilisation du catalyseur, celle-ci se trouvant limitée par d'autres causes.

Le tube étant garni comme il a été indiqué plus haut, on le chauffe rapidement à 365°-370° et on fait passer l'hydrogène à la vitesse de trois à quatre bulles par seconde. L'oxyde de nickel vert est d'abord déshydraté puis réduit. On reconnaît la fin de l'opération à ce qu'aucune buée n'apparaît plus dans le flacon *f* préalablement séché. Cette réduction de l'oxyde de nickel demande de 30 à 36 heures.

Réduction de la cétone D. — On introduit dans l'ampoule à brome A le 2-acétylnaphtalène dissous dans son poids de benzène, on fixe la température du tube de catalyse à 200° et on commence à écouler la solution benzénique de manière à faire passer de 30 à 35 g. de cétone à l'heure, c'est-à-dire de 60 à 70 g. de solution. Le passage de l'hydrogène est réglé avec un débit tel qu'il y en ait toujours un léger excès au flacon *f'* à la sortie du tube de catalyse. Une grande partie du benzène est évaporée, et, quelques minutes après le début de l'écoulement, on voit apparaître à la partie inférieure du tube T les premières gouttes de carbure mêlées de gouttes d'eau due à la réaction de réduction.

La température de 200° à laquelle on fait cette opération est très inférieure au point d'ébullition de l'éthylnaphtalène obtenu ; pour cette raison, la ponce nickelée s'imprègne assez vite, et l'activité du catalyseur cesse dès qu'on a fait passer de 180 à 200 g. de cétone à réduire. On le voit quand il cesse de s'écouler de l'eau en même temps que le liquide huileux ; à ce moment, si on prolonge l'opération, l'acétylnaphtalène ne tarde pas à venir cristalliser à la partie inférieure du tube T.

Il est alors possible de régénérer le nickel par un chauffage très progressif à 360° de manière à évaporer dans le courant d'hydrogène le carbure et la cétone qui imprègnent la ponce et à réduire à nouveau la fraction du catalyseur qui a pu s'oxyder ; mais le point d'ébullition de la cétone D est de 300° et, à cette température élevée, il est difficile d'éviter la carbonisation d'une partie de ce produit, de sorte que le nickel ainsi réactivé ne possède pas une activité très prolongée. Etant donné que la préparation du catalyseur est une opération relativement rapide, il est plus expéditif, quand le nickel est imprégné, de vider le tube T et de préparer une nouvelle quantité de ponce nickelée. Auparavant on aura eu soin de laver le tube à chaud avec un peu de benzène pour ne pas perdre de cétone D ; ce benzène de lavage servira de solvant pour l'opération suivante.

Extraction et purification du 2-éthylnaphtalène. — Le liquide recueilli dans le flacon *f* est introduit dans une ampoule à décanter pour séparer l'eau formée au cours de la réduction ; on chasse le benzène et on distille dans le vide de la trompe à eau.

500 g. de produit huileux sont ainsi divisés en trois fractions :

Fraction A bouillant de 120° à 135° , sous 19 mm., 210 g.

Fraction B bouillant de 135° à 150° , sous 19 mm., 120 g.

Fraction C bouillant au-dessus de 150° , sous 19 mm., 170 g.

La littérature indique pour le 2-éthylnaphtalène un point d'ébullition de 251° - 252° (non corr.) que je retrouverai d'ailleurs par la suite ; il semble donc que la fraction C soit un mélange du carbure cherché et de la cétone de départ (P. E. = 303° - 305°) ; je l'ai donc écartée pour l'introduire dans une opération suivante. La fraction B redistillée sous la même pression fournit encore 90 g. passant de 125° à 135° ; cette partie a été jointe à la fraction A et le reliquat à la fraction C.

L'ensemble A et têtes de B redistillé bout sur un intervalle

qui s'étend de 119° à 134° , sans qu'il soit possible à aucun moment de faire une séparation nette, ce n'est donc pas un produit pur ; de plus son indice de réfraction pour la raie D à 20° , légèrement variable avec les opérations, oscille autour de 1,56 ; en tenant compte des indices du naphthalène et du tétrahydronaphtalène ordinaires, il est apparu qu'il était intermédiaire entre les deux et que le produit était un mélange du carbure cherché et de son dérivé tétrahydrogéné (dans les conditions de la préparation ; il ne saurait se former de dérivé dihydrogéné, d'ailleurs le produit ne décolore pas le brome).

L'ensemble a été traité par l'acide picrique :

250 g. du produit précédent (P. E.₁₉ = 119° - 134°) sont introduits dans la solution bouillante de 360 g. d'acide picrique dans 600 g. d'alcool ; la solution devient rouge et après refroidissement, on essore des cristaux de point de fusion mal défini constitués par un mélange d'acide picrique en excès et de picrate du 2-éthyl-naphtalène. Ces cristaux, traités par une solution chaude de carbonate de soude, régénèrent le carbure naphthalénique qui s'est seul combiné à l'acide picrique, à l'exclusion du dérivé tétrahydrogéné qu'on retrouve dans l'alcool d'essorage des cristaux.

Ce carbure bout entièrement à 134° sous 19 mm. ; son indice de réfraction pour la raie D à 24° est de 1,596. Son poids est de 125 g.

L'alcool d'essorage est ensuite réduit à la moitié et laisse déposer une nouvelle quantité de cristaux qu'on essore de nouveau, et qui, traités comme les précédents permettent d'obtenir à nouveau 15 g. de 2-éthyl-naphtalène. Enfin le nouvel alcool d'essorage traité par une solution alcaline abandonne une huile qui est épuisée à l'éther ; la solution est lavée au carbonate de soude pour enlever tout l'acide picrique, évaporée et l'huile est distillée ; elle passe à 119° - 122° sous 19 mm. Son indice pour la raie D est de 1,54 à 20° . Elle pèse 95 g.

On a donc nettement séparé le produit de la réduction en deux parties : l'une naphthalénique, l'autre tétrahydronaphthalénique. Les 95 g. de cette dernière sont traités par 38 g. de soufre à 250° (quantité correspondant exactement à 2 atomes-g. de soufre par molécule de tétraline). Après cessation du dégagement d'H²S, et des lavages convenables, le produit résultant a été distillé; on abandonne 30 g. de queues, mais on retrouve 65 g. d'éthyl-naphthalène qu'on purifie par la combinaison picrique sans perte appréciable.

Bilan d'une préparation. — En résumant ces résultats, on voit après réduction aux proportions moléculaires que :

Une molécule de cétone D soit 170 g. donnent :

a) 64 g. d'un mélange de point d'ébullition élevé à réutiliser dans une opération ultérieure ;

b) 96 g. d'une huile à traiter par l'acide picrique dont on extrait :

1° 48 g. de 2 éthyl-naphthalène directement ;

2° 24 g. de 2-éthyl-naphthalène par déshydrogénation du reste.

La théorie serait de 156 g., le rendement d'une seule opération est donc de 50 o/o seulement, mais il n'y a que 11 g. définitivement perdus par suite des queues de la déshydrogénation, le reste étant réutilisable.

Description du 2-éthyl-naphthalène pur. — L'éthyl-naphthalène qu'on vient de préparer a été encore une fois passé au picrate pour purification supplémentaire, avant de prendre les constantes physiques; le produit obtenu est cristallisable et ses constantes sont :

Point de fusion : — 7°/— 6°5. Point d'ébullition sous 760 mm. 257°-258° (corrigé). Point de fusion du picrate : 76°5 77°. $D_0^0 = 1.0069$. $D_4^{15} = 0.9958$. $n_D^{15} = 1.6028$. Réfraction moléculaire trouvée : 53,79. Réfraction moléculaire calculée : 50,88.

On voit que l'exaltation de la réfraction moléculaire est considérable; c'est un fait constant dans les carbures naphthaléniques. On sait qu'il y a exaltation pour les carbures où, à

un noyau benzénique, est rattachée une chaîne comprenant des liaisons éthyléniques conjuguées; les carbures naphtaléniques peuvent être considérés comme appartenant à cette catégorie.

J'ai pris de plus les indices pour les raies du lithium et pour les raies jaunes, vertes et indigo du spectre du mercure :

	Longueur d'onde	Indice à 15°
Li.	6 768 angströms	1,5940
Na	5 893 »	1,6028
Hg jaune	5 780 »	1,6042
Hg verte.	5 461 »	1,6093
Hg indigo	4 358 »	1,6401

CHAPITRE II

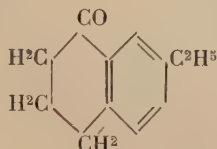
ÉTUDE DE L'HYDROGÉNATION DU 2-ÉTHYLNAPHTALÈNE

L'idée d'étudier les conditions de l'hydrogénation, à ses différents stades, du 2-éthylnaphtalène m'a été suggérée précisément par la grande facilité avec laquelle ce carbure semble s'hydrogéner, même en présence d'un catalyseur obtenu à haute température, c'est-à-dire réputé peu actif. D'autre part, il m'a paru intéressant d'apporter une contribution à l'étude encore très sommaire et imprécise de l'hydrogénation des naphtalènes alcoyl-substitués.

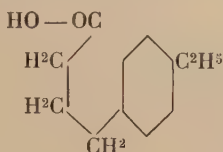
L'hydrogénation du 2-éthylnaphtalène n'a encore jamais été essayée. Comme je l'ai signalé au début du chapitre précédent, on a décrit un certain nombre de préparations du 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8). Je rappelle celle de Barbot par réaction de Friedel et Crafts sur la tétraline en présence de bromure d'aluminium comme catalyseur, je citerai celle de Bøtker et Rambech ⁽¹⁾, même réaction, mais en utilisant le chlorure d'aluminium; nous avons vu la synthèse de Fleischer et Siefert par réduction, au moyen de la méthode de Clemmensen de l'acétyltétrahydronaphtalène. Aucune de ces méthodes ne peut prétendre donner un produit absolument pur, à cause de formation possible de deux isomères. Plus précise est la synthèse de Krollpfeifer et

(¹) *Bull. Soc. Chim.* [4], 35 (1924), 634.

Schæfer ⁽¹⁾ qui ont réduit par la méthode de Clemmensen la tétralone de formule :



en 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8), après avoir obtenu la tétralone par cyclisation de l'acide :



ce qui assure sa constitution.

Mais tous ces auteurs n'ont pas bien défini les constantes des corps préparés, et, quand ils l'ont fait, les résultats ne sont pas concordants. D'autre part, on n'a jamais préparé le 2-éthyltétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4) et jamais ces corps n'ont été recherchés par hydrogénation directe de l'éthyl-naphtalène.

Pour situer ce travail, il est intéressant de rappeler les recherches déjà effectuées sur l'hydrogénation des carbures naphtaléniques.

Elles ont abouti à des résultats complets pour le naphtalène ordinaire. Bamberger en collaboration avec Lodter ⁽²⁾ a montré que par l'action du sodium et de l'alcool éthylique, le naphtalène était hydrogénée en Δ_2 dihydronaphtalène; avec Kitchelt ⁽³⁾, il a montré qu'en remplaçant l'alcool éthylique par l'alcool amylique, on allait jusqu'au tétrahydronaphtalène. Ce même dérivé a été obtenu par Leroux ⁽⁴⁾ par l'hydrogène en présence d'un catalyseur constitué par du nickel

⁽¹⁾ *Ber. D. chem. Gesells.*, 56 (1923), 625.

⁽²⁾ *Ann. Chem.* 288 (1895), 75.

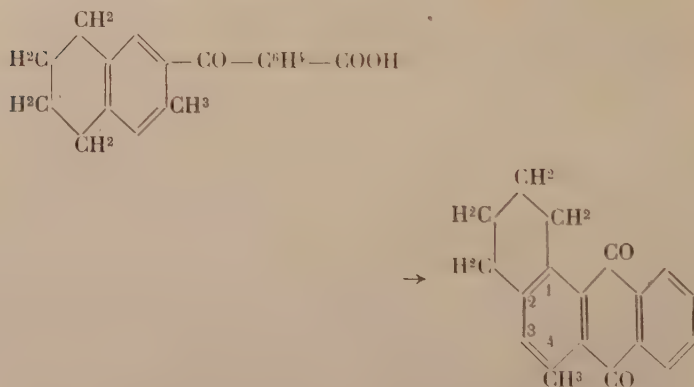
⁽³⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 23 (1890), 156.

⁽⁴⁾ *Ann. de Chimie*, [8], 21 (1910), 465.

réduit à partir de son oxyde à la température de 280° , dans un appareil analogue à celui que j'ai décrit et dans les mêmes conditions de pression. Avec du nickel encore plus actif, obtenu à 250° , il est allé jusqu'au décahydronaphtalène. D'ailleurs depuis longtemps, notamment à la suite des travaux de Schroeter, la tétraline et la décaline sont fabriquées industriellement sous pression, par des procédés beaucoup plus rémunérateurs.

Dans le cas des naphthalènes homologues, l'hydrogénation et notamment la tétrahydrogénation se complique. Il peut en effet se former deux isomères : l'un où les quatre atomes d'hydrogène se portent sur le noyau alcoylé, l'autre où ils se portent, au contraire, sur le noyau non alcoylé; on peut avoir soit un de ces deux corps purs, soit un mélange en proportions à déterminer.

Schroeter ⁽¹⁾ a hydrogéné le 2-méthyl-naphtalène par l'hydrogène en présence d'un catalyseur à base de nickel; il déclare avoir obtenu le 2-méthyl-tétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8) exclusivement en se basant sur ce fait que par condensation avec l'anhydride phthalique puis cyclisation, ce carbure ne donne qu'un seul isomère : la méthyl 4-tétral (1-2) anthraquinone suivant la réaction :



⁽¹⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 54 (1921), 2242.

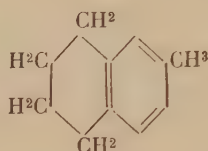
alors que le 2-méthyltétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4) serait susceptible d'en donner deux. Cette preuve ne m'a pas paru très positive, pas plus que le fait que la méthyltétraline ainsi obtenue possède, à deux degrés près, le même point d'ébullition que le 2-méthyltétrahydronaphtaline (5, 6, 7, 8) préparée par Krollpfeifer et Schæfer par le procédé déjà mentionné appliqué à la méthyltétralone. Il est en effet bien certain que les deux isomères possibles peuvent avoir des points d'ébullition différents de moins de deux degrés.

Le travail le plus précis sur l'hydrogénation du 2-méthyl-naphtalène a été exécuté tout récemment par Hall qui a étudié l'action du cracking hydrogénant sur ce carbure entre autres. Il s'est d'ailleurs placé dans des conditions très différentes de celles de Leroux et de celles que j'utiliserai pour l'éthylnaphtalène. Il a employé l'hydrogène à une pression initiale de 100 atm. et à la température de 400°, 450°, 500°, en présence d'un catalyseur constitué par du molybdate d'ammoniaque porté par du charbon de bois (¹). Par l'acide picrique, il sépare le produit résultant en deux fractions : l'une picratable constituée par du méthylnaphtalène inchangé et du naphtalène provenant d'une déméthylation ; l'autre formée par de la méthyltétraline, de la tétraline de déméthylation et enfin des dérivés mono- ou polyalcoylés du benzène dûs à l'ouverture ou à la rupture du noyau hydrogéné des tétralines. Il a observé que le rendement optimum en méthyltétraline était atteint en opérant à 400° (84 o/o) accompagné de 13 o/o de carbures naphtaléniques et de 2 o/o de tétraline. En opérant à des températures plus élevées, la proportion de méthyltétraline décroît pour tomber à 10 o/o à 500° ; au contraire la teneur en naphtaline $C^{10}H^8$ augmente, on observe une proportion importante de carbures benzéniques et jusqu'à 27 o/o de gaz.

Hall a recherché la constitution de la méthyltétraline obtenue

(¹) *J. Soc. chem. Industry*, 54, Transactions (1935), 208.

nue, en l'oxydant avec une solution alcaline de permanganate. L'oxydation donne avec un « bon rendement » de l'acide 1, 2, 4-benzène-tricarbonique ou trimellitique, d'où l'auteur a déduit que le 2-méthylnaphtalène s'était hydrogéné dans le noyau non méthylé pour donner le carbure de formule :



Si l'hydrogénation s'était faite dans l'autre noyau, il aurait obtenu de l'acide phthalique.

En réalité, cette méthode n'échappe pas à toute critique; en effet, même avec un rendement acceptable en un des deux acides benzène-carboniques possibles, on n'est pas sûr de l'absence de l'autre, qui a pu échapper au cours de la cristallisation de l'acide principalement obtenu.

Pour étudier l'hydrogénation du 2-éthylnaphtalène, j'ai employé d'autres méthodes.

RECHERCHES SUR L'HYDROGÉNATION DU 2-ÉTHYLNAPHTALÈNE

Pour obtenir des résultats comparables à ceux de Leroux je me suis borné à étudier l'hydrogénation du 2-éthylnaphtalène à la pression atmosphérique, dans le tube de catalyse déjà décrit.

Ayant remarqué dans la première partie de ce travail que l'hydrogénation de l'éthylnaphtalène était déjà possible par du nickel obtenu à la température de 360°-370°, j'ai fait des essais d'hydrogénation avec le catalyseur ainsi préparé. Par une méthode que je décrirai en détail, j'ai montré qu'ainsi, on obtenait exclusivement du 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8).

Le nickel préparé à 280° ayant été nécessaire à Leroux pour tétrahydrogéner le naphthalène ordinaire, j'ai employé également ce catalyseur pensant que son activité plus grande permettrait de tétrahydrogéner du côté éthylé. Je montrerai qu'il n'en est rien et que, dans ce cas, la tétrahydrogénation se porte toujours sur le noyau non éthylé, mais que, par contre, il se forme déjà un peu de dérivé décahydrogéné.

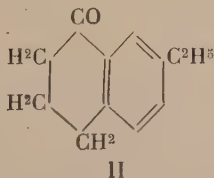
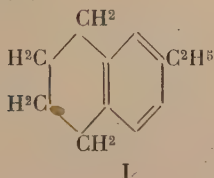
Avec un catalyseur préparé à 250° , il se forme, comme pour le naphthalène $C^{10}H^8$, un corps décahydrogéné.

Étude de la tétrahydrogénation.

A priori, on peut supposer que la tétrahydrogénation catalytique du 2-éthyl naphthalène va donner à la fois du 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8) et du 2-éthyltétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4). Pour en faire l'étude, j'emploierai une méthode à laquelle je resterai fidèle dans la suite de ce travail et qui consiste à comparer les produits obtenus par action directe des réactifs (ici de l'hydrogène), à des corps sur la constitution desquels on n'a pas de doute.

J'ai donc songé à préparer les deux tétralines isomères possibles et à leur comparer par des mesures d'indice de réfraction le produit obtenu par hydrogénation directe du 2-éthyl naphthalène.

Synthèse du 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8) $C^{12}H^{16}$. — Ce carbure de formule (I) a été préparé en réduisant par la méthode de Clemmensen l'éthyltétralone de formule (II) :



Cette tétralone est un corps dont j'aurai besoin pour une autre partie de ce travail et dont je décrirai la synthèse à ce

moment. On peut la définir pure par sa semi-carbazone fondant à 197° (corr.).

La réduction du groupe — CO — en $\text{— CH}_2 \text{—}$ a été faite par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique en mettant à profit quelques judicieuses remarques de Baranger (¹).

On utilise un poids de zinc égal à cinq fois celui de la cétone à réduire; et on l'amalgame par une ébullition de deux heures dans une solution de sublimé à 2,5 o/o. On met ensuite en suspension le zinc amalgamé et la cétone huileuse dans de l'acide chlorhydrique 3N et on chauffe légèrement pendant un quart d'heure en agitant vivement; la cétone est adsorbée par le zinc qui se prend « en pelotes » suivant l'expression de l'auteur. En réalité, Baranger emploie pour cette opération un acide de concentration inférieure, mais j'ai remarqué que, pour la cétone traitée, la prise « en pelotes » n'avait lieu que pour une concentration d'au moins 3N.

L'acide est ensuite siphonné et remplacé par de l'acide 5N (HCl conc. 1 vol., eau 1 vol.) en quantité égale à 5 fois le poids du zinc. On fait alors bouillir pendant deux heures, le carbure formé vient surnager tandis que la cétone reste adsorbée; on siphonne. On recommence ainsi quatre fois; il reste alors 1/6 du zinc, mais le produit surnageant devient très visqueux; on interrompt alors la réduction. On rassemble tous les acides siphonnés; on les épuise à l'éther de pétrole; on lave la solution étherée avec de l'acide chlorhydrique dilué puis avec de la soude pour éliminer tout le zinc, on chasse le solvant et on distille au vide.

Etant parti d'une molécule de cétone (174 g.), on recueille au cours d'une première distillation 67 g. passant de 109° à 125° sous 13 mm.; en redistillant, on obtient 40 g. passant à point tout à fait fixe ($P. E_{13} = 113^\circ$). Le rendement ne dépasse donc pas 25 o/o (Théorie 160 g.), car il se forme une quantité importante de queues qui, après refroidissement, prennent une consistance vitreuse.

(¹) *Thèse* (1931), 20.

Description du 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8).

— On sait que les carbures préparés de cette manière peuvent contenir une proportion assez importante de dérivé éthylénique, dans ce cas de dihydronaphtalène. Le brome ne peut donner d'indications nettes sur la présence ou l'absence de produit éthylénique, si ce dernier est en quantité faible. Mme Ramart-Lucas a bien voulu faire l'étude du spectre d'absorption dans l'ultra-violet du composé préparé. Il est figuré en pointillé sur la figure 2 p. 28. On a porté en abscisses les fréquences de lumière incidente et en ordonnées la quantité $\text{Log } \epsilon$; ϵ étant défini par la relation :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cd}$$

où I_0 représente l'intensité de la lumière qui pénètre dans une solution de titre connu de l'éthyltétraline dans l'alcool ; I celle de la lumière qui a traversé cette solution ; d l'épaisseur de liquide traversé, c la concentration moléculaire.

J'ai comparé la courbe ainsi obtenue avec celle relative au mésitylène, ou 1, 3, 5, triméthylbenzène étudié par J. Sordes⁽¹⁾ qui est également un benzène trisubstitué par des radicaux alcooliques saturés (En réalité, le corps le plus semblable à l'éthyltétraline que j'ai préparée, serait le pseudo-cumol ou 1, 2, 4, triméthylbenzène). On voit que les deux courbes présentent la même allure générale. Toutefois celle relative à l'éthyltétraline offre une branche indiquant une absorption commençant dès la fréquence de 925 ; j'ai donc pensé que le corps étudié contenait une proportion notable de dérivé éthylénique, et je l'ai soumis à l'hydrogénation à froid par l'hydrogène en présence de nickel Raney : 10 g. du produit dissous dans 100 g. d'alcool sont additionnés de 5 g. de catalyseur et agités en présence d'hydrogène, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune absorption de gaz. En fait, il est difficile d'évaluer la quantité d'hydrogène absorbé par le

(¹) *Thèse* (1933), 28.

corps, et qui permettrait d'estimer la proportion de produit éthylénique, car cette quantité est faible, et une partie de l'absorption est certainement due à l'occlusion de gaz par le nickel.

Après cette hydrogénation, la courbe d'absorption est tracée en 1 figure 2. On voit que les limites d'absorption sont sensiblement les mêmes que pour le mésitylène; le

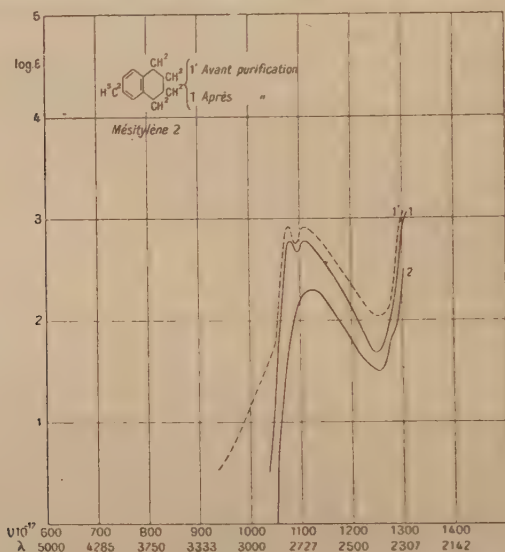


Fig. 2.

coefficient est toutefois notablement plus élevé. On peut considérer ce corps comme pratiquement exempt de groupe non saturé (en dehors des liaisons éthyléniques du noyau benzénique), ainsi que de toute trace de cétone. De plus il ne décolore pas du tout le brome à froid.

Constantes physiques. — C'est sur l'éthyltétraline ainsi purifiée qu'ont été mesurées les constantes physiques :

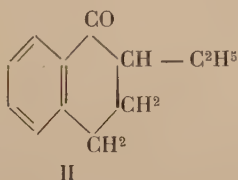
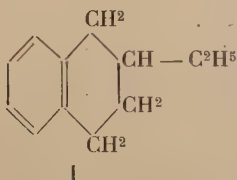
Point d'ébullition sous 736 mm. : 239°-239°5 (corr.).
 $D_4^0 = 0,9733$. $D_4^{15,5} = 0,9608$. $n_D^{15,5} = 1,5350$. R. M. trouvée : 51,88.
 R. M. calculée : 51,81.

L'odeur de ce carbure est très voisine de celle du 2-éthyl-naphtalène.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 89,68; H, 9,88. Calculé o/o : C, 89,92; H, 10,08.

Remarque. — Avant la purification par hydrogénation, l'indice de réfraction pris dans les mêmes conditions était de 1,5357.

Synthèse du 2-éthyltétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4) C¹²H¹⁶. — Cette éthyltétraline de formule I a été préparée par le même procédé que la précédente à partir de l'éthyl-tétralone II dont la préparation sera indiquée dans un chapitre ultérieur et dont la semi-carbazone fond à 207°5 (corr.).



Le rendement de la préparation est sensiblement le même et le corps obtenu bout à 109° sous 13 mm.

Toutefois, si on construit la courbe d'absorption de ce corps dans l'ultra-violet (courbe I' en pointillé, fig. 3), on constate qu'elle ne présente aucun rapport avec celles de l'orthoxylène et de l'hydrindène qui sont aussi des benzènes disubstitués en ortho. De plus le corps décolore assez activement le brome à froid; il en résulte qu'il est très impur et renferme une forte proportion de corps éthylénique. On le traite par l'hydrogène et le nickel Raney : l'absorption de gaz est notablement plus importante que pour le produit précédent. Après cette purification, il n'y a plus de décoloration à froid du brome; la courbe d'absorption dans l'ultra-violet (courbe I, fig. 3) révèle cependant la persistance probable d'une petite quantité d'impureté éthylénique absorbant dès la fréquence de 1 000.

Constantes physiques. — Point d'ébullition sous 731 mm. : 235°-235°5 (corr.). $D_4^0 = 0,9515$. $D_4^{15,5} = 0,9401$. $n_D^{15,5} = 1,5250$. R. M. trouvée : 52,16. R. M. calculé : 51,81.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 89,82 ; H, 9,92. Calculé o/o : C, 89,92 ; H, 10,08.

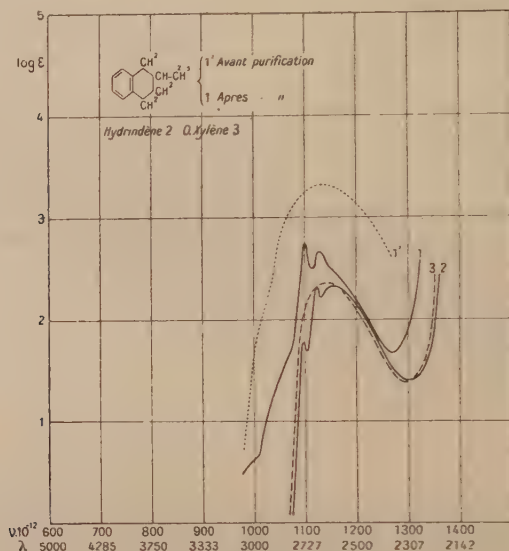


Fig. 3.

Remarque. — On voit qu'il y a une légère exaltation de la réfraction moléculaire. Avant la purification par hydrogénation, l'indice de réfraction, pris dans les mêmes conditions était de 1,5318 et la réfraction moléculaire de 52,42 ; dans ce cas, les constantes physiques ont donc été considérablement modifiées par la purification.

Hydrogénation directe du 2-éthyl-naphtalène. — Au cours de cette étude, je serai amené à étudier des dérivés tétrahydrogénés, qui, comme cela a déjà été signalé, sont susceptibles d'avoir deux constitutions différentes. Je me propose de comparer le produit obtenu aux deux éthyl-tétralines pures qui viennent d'être décrites, comme je l'ai

déjà indiqué ; j'ai fait cette comparaison par l'étude des indices de réfraction ; cette méthode est facilitée par le fait que le 2-éthyltétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4) et le 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8) ont, comme on l'a vu, des indices assez différents ; j'ai pensé que si, par hydrogénation directe, on obtenait un mélange de ces deux éthyltétralines, on pourrait apprécier la proportion des deux corps en comparant son indice à ceux de mélanges, en proportions connues, préparés avec les corps purs qu'on vient de décrire. J'ai donc commencé par tracer la courbe des indices de ces mélanges en utilisant trois points intermédiaires :

2-éthyltétraline (1, 2, 3, 4)	2-éthyltétraline (5, 6, 7, 8)	$n_D^{15.5}$
100 o/o	0 o/o	1,5250
77 »	23 »	1,5271
47 »	53 »	1,5304
9 »	91 »	1,5340
0 »	100 »	1,5350

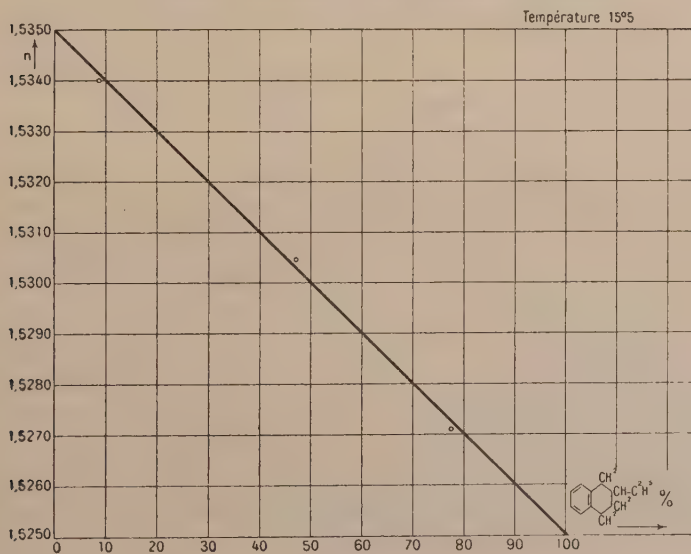


Fig. 4.

Comme on le voit sur la figure 4, ces points ne s'éloignent pas de la droite joignant les points représentatifs des deux éthyltétralines pures.

On verra d'ailleurs que l'expérience n'imposera pas l'utilisation de ce graphique dont je ne fais mention qu'à titre documentaire.

Ceci posé, j'étudierai l'hydrogénation du 2-éthylnaphtalène, dans les différentes conditions prévues au début de ce chapitre.

a) *En présence de nickel préparé à 360°*. — J'ai considéré comme ainsi préparée la fraction de carbure non combinable à l'acide picrique obtenue lors de la réduction de l'acétyl-naphtalène. Pour être sûr que cette hydrogénation n'était pas une réaction en quelque sorte induite par la réduction de la cétone D en carbure, j'ai fait passer sur du nickel préparé à 360° de l'éthylnaphtalène pur, à la vitesse d'environ 30 g. par heure, c'est-à-dire à la même vitesse que celle de la cétone D quand on l'a réduite. Après traitement à l'acide picrique pour éliminer la plus grande partie de la fraction non hydrogénée, on obtient avec un excellent rendement une éthyltétraline qui distille de 119° à 124° sous 19 mm. et dont l'indice de réfraction est d'environ 1,54 pour la raie D et à 24°.

Ce corps peut être considéré comme étant le même que celui qui a été préparé contre toute attente en même temps que le 2-éthylnaphtalène.

Il présente bien les caractères d'un tétrahydronaphtalène : son indice est voisin de celui de la tétraline ordinaire, il ne se combine pas à l'acide picrique, il est entièrement sulfonable. De plus, ce n'est pas un dihydronaphtalène, car il ne décolore pas instantanément le brome comme le ferait un carbure éthylénique. Enfin, on a vu dans le chapitre précédent que, par déshydrogénation par le soufre, ce carbure était capable de donner de l'éthylnaphtalène.

Etude du produit obtenu. — Il possède un indice de

réfraction, qui, suivant les préparations, varie entre 1,5400 et 1,5440 à 15°; cet indice est plus élevé que l'indice de celle des deux éthyltétralines pures qui a l'indice le plus fort. Cela est certainement dû à la présence d'un peu de carbure naphthalénique non hydrogéné, présence d'ailleurs inévitable de la manière dont on a opéré. En effet, en traitant le produit à la sortie du tube par l'acide picrique en solution dans l'alcool, et en essorant les cristaux, on entraîne forcément dans l'alcool d'essorage une fraction du picrate de l'éthyl-naphtalène qui y est soluble; lorsqu'ensuite, on traite le jus d'essorage, qui contient toute l'éthyltétraline, par une solution alcaline pour dissoudre l'acide picrique entraîné, on libère en même temps un peu d'éthylnaphtalène, et c'est lui qui, mêlé à l'éthyltétraline en élève l'indice de réfraction. D'ailleurs, en distillant avec soin le produit brut d'hydrogénation après le traitement décrit à l'acide picrique, et en recueillant les gouttes de tête, on constate que leur indice à 15°5 varie entre 1,5351 et 1,5353. En faisant cristalliser, cette fois sans alcool, de l'acide picrique dans un produit d'indice 1,5417 à 15°5, pour retenir une nouvelle fraction de corps non hydrogéné, les jus d'essorage convenablement lavés n'ont plus qu'un indice moyen de 1,5388 à 15°5 et leurs têtes ont un indice de 1,5351. Il semble donc que ce dernier indice, limite inférieure des indices des produits obtenus par ces traitements à l'acide picrique, corresponde à une éthyltétraline pure exempte de carbure naphthalénique. Pour en avoir confirmation, j'ai distillé sur de l'acide picrique une fraction du produit d'hydrogénation directe, de manière à retenir à l'état de picrate non volatil la totalité du carbure non hydrogéné. Pour éviter toute détonation et de plus toute dissociation du picrate d'éthylnaphtalène formé, j'ai opéré dans un vide de 1 à 2 mm. de mercure et au bain d'huile; en ne dépassant pas la température de 75° dans le bain d'huile, je suis parvenu à distiller plus de 50 pour 100 du carbure introduit.

Le distillat présente entièrement, cette fois, un indice de 1,5351 à 15°5.

En se reportant à la figure 4, on voit que cet indice correspond à du 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8) pur. De cette étude, on peut conclure avec certitude que, dans les conditions d'hydrogénation décrites, on prépare un dérivé tétrahydrogéné et que les quatre atomes d'hydrogène se portent exclusivement sur le noyau non éthylé.

b) *En présence de nickel préparé à 280°.* — *Préparation du catalyseur.* — Il a été préparé dans le tube de catalyse déjà décrit. On le charge de ponce garnie d'oxyde de nickel hydraté en observant les mêmes précautions et sur la même longueur que précédemment. La réduction de cet oxyde est effectuée dans les mêmes conditions, mais cette fois sans dépasser la température de 280°. Elle dure évidemment plus longtemps ; le dégagement de vapeur d'eau ne cessant qu'au bout de quatre à cinq jours.

Marche de l'opération. — Une fois le catalyseur prêt, on écoule le 2-éthylnaphtalène pur à la vitesse d'environ 15 g. par heure sur le nickel chauffé à 200°. Comme pour la préparation de l'éthylnaphtalène, le débit du gaz est réglé de telle façon qu'il y en ait toujours un léger excès au flacon compte-bulles qui se trouve à la sortie de l'appareil. J'ai fait couler ainsi 70 g. de carbure naphtalénique ; quand l'écoulement est terminé, le tube est lavé avec un peu de benzène, ce benzène est chassé, et le produit distillé sous 17 mm. On constate immédiatement qu'il ne passe pas à point fixe, mais de 116° à 122°. L'ensemble est fractionné en plusieurs parties : tous les indices étant pris à 15°5.

1 ^{re} fraction : P. E. : 116°-117°.	14 g.	$n = 1,5289$
2 ^e fraction : P. E. : 117°-118°.	14 g.	$n = 1,5327$
3 ^e fraction : P. E. : 118°-120°.	18 g.	$n = 1,5338$
4 ^e fraction : P. E. : 120°-122°.	24 g.	$n = 1,5355$

On voit tout de suite que la dernière fraction est constituée par du 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8) presque pur.

Quant aux autres fractions on peut faire à leur sujet plusieurs hypothèses :

1° Elles sont formées de mélanges des deux éthyltétralines possibles en proportions que l'on pourrait déterminer par le graphique des indices ;

2° Elles sont formées de mélanges en proportion variable de la tétraline la plus réfringente avec un carbure plus hydrogéné, qui, dans les circonstances de l'hydrogénation, ne peut être que de l'éthyldécahydronaphtalène ;

3° Elles sont formées d'un mélange des trois corps envisagés.

Pour éclaircir cette question, j'ai soumis à l'oxydation au permanganate en solution alcaline la première fraction d'indice 1,5289. Je pensais par ce moyen séparer éventuellement le dérivé décahydrogéné, non oxydable dans ces conditions, et par là prouver son existence en quantité notable ; résultat auquel je suis parvenu. De plus, suivant la nature de l'acide obtenu, on peut voir à laquelle des deux éthyltétralines possibles on a affaire. Ayant trouvé de l'acide trimellitique (1, 2, 4, benzène-tricarbonique) le carbure contenu dans cette fraction est en grande majorité du 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8).

Au début de ce chapitre, j'ai reconnu que cette manière d'établir la constitution de l'éthyltétraline obtenue ne permettait pas de conclure à l'exclusivité d'un produit. Toutefois, il faut noter qu'on a opéré sur la fraction la plus volatile et d'indice de réfraction le plus bas ; d'après ce qu'on a vu sur les points d'ébullition et les indices de réfraction des deux éthyltétralines, c'est dans cette fraction de tête qu'on a le plus de chance de trouver l'éthyltétraline saturée du côté éthylé, s'il s'en est formé au cours de l'hydrogénation ; étant donné qu'il est prouvé que cette fraction est formée en grande majorité d'éthyltétraline saturée du côté non éthylé, on peut conclure que les fractions de point d'ébullition supérieur sont formées presque uniquement, sinon exclusivement, de ce dernier isomère.

Description de l'oxydation. — 4 g. de la fraction d'indice 1,5289 ont été oxydés par la solution de 45 g. de permanganate de potasse dans 900 g. d'eau additionnés de 5 g. de potasse caustique. On maintient l'ébullition pendant 24 heures. Il y a un gros précipité de bioxyde de manganèse et on voit à la surface quelques flaques de carbure qui ont échappé à l'oxydation, bien que l'agent oxydant ait été employé en excès. Cette fraction est recueillie avec un peu d'éther qui est soigneusement décanté. La solution éthérée lavée puis évaporée abandonne 45 cg. d'un produit, dont l'odeur rappelle nettement celle de l'éthyl-décahydronaphtalène que je décrirai ultérieurement. J'ai pris son indice de réfraction pour la raie D à 20° environ sur un réfractomètre genre Pulfrich et je l'ai trouvé égal à 1,481. Or on verra plus loin que l'indice de l'éthyl-décaline est de 1,4746 à 13°2. Donc ces 45 cg., sans être de l'éthyl-décaline pure, sont très riches en ce carbure; ils sont simplement souillés par un peu d'éthyl-tétraline qui a échappé à l'oxydation; on ne peut prétendre que toute l'éthyl-décaline a été recueillie par un mode d'épuisement aussi sommaire, d'autant plus qu'une partie importante est restée absorbée par le précipité de MnO_2 . L'importance qualitative du résultat n'en demeure pas moins.

J'ai ensuite traité la partie du produit d'oxydation entrée en solution. J'ai tout d'abord achevé de réduire le permanganate non décoloré par un peu d'alcool et j'ai filtré la solution incolore pour séparer le bioxyde de manganèse. Elle a été ensuite réduite à 100 cm³ par évaporation puis acidifiée par de l'acide sulfurique concentré. Il ne se produit aucun précipité ce qui fait prévoir qu'il s'est formé un acide plus soluble dans l'eau que l'acide phtalique qui n'est soluble qu'à 1,8 o/o. On sature la solution de sulfate de soude et on épuise à l'éther. Après évaporation, l'acide abandonné pèse 3 g. Après cristallisation dans l'eau puis dans l'acide acétique, il fond à 225°-228° (corr.) et le point de fusion se déprime par mélange avec de l'acide phtalique. On se trouve en présence d'acide trimellitique.

Analyse. — Elle correspond à de l'acide trimellitique cristallisé avec $1/2\text{H}_2\text{O}$. Calculé o/o pour $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^6, 1/2\text{H}_2\text{O}$: C, 49,31; H, 3,22. Trouvé o/o : C, 49,25; H, 3,18.

Remarquons qu'un essai d'oxydation effectué sur la deuxième fraction d'indice 1,5327 a révélé une proportion encore notable quoique plus faible d'éthyldécàline non oxydable, et l'acide produit est également de l'acide trimellitique.

*Essai d'hydrogénation du 2-éthylnaphtalène
par le sodium et l'alcool amylique.*

D'après ce qu'on a vu pour le naphtalène ordinaire, on pouvait penser préparer par ce moyen de l'éthyltétrahydro-naphtalène. En employant le sodium en grand excès, on pouvait même espérer obtenir cette éthyltétraline totalement exempte de carbure naphtalénique, exempte également de dérivé décahydrogéné dont la formation est peu probable dans ces conditions. Or, contre toute attente, l'hydrogénation s'est limitée au stade dihydrogéné. Pour le naphtalène ordinaire, cette circonstance ne se produit que si l'hydrogénation se fait dans l'alcool éthylique absolu, c'est-à-dire à une température bien inférieure à celle obtenue avec l'alcool amylique.

J'ai opéré de la manière suivante :

Dans une solution de 30 g. de 2-éthylnaphtalène pur dans 1.000 g. d'alcool isoamylique ordinaire (P. E. : 128°-132°) portés à l'ébullition; on introduit en une minute 30 g. de sodium (la quantité nécessaire pour *tétrahydrogéner* serait de 18 g. seulement). La dissolution du métal se fait en deux heures en maintenant tout le temps l'ébullition à l'ascendant. Quand elle est achevée, on lave à l'eau jusqu'à élimination de la soude, on chasse l'alcool amylique et on distille le carbure obtenu. On en trouve 26 g. qui passent à 121° sous 17 mm.

Il présente une odeur très forte, beaucoup plus forte que

celle du carbure de départ ou de l'éthyltétraline obtenue par hydrogénation catalytique.

Ses constantes physiques sont les suivantes :

Point d'ébullition sous 760 mm. : 245° (corr.). $D_0^0 = 0,9772$.
 $n_D^{13} = 1,5551$.

On voit que ces constantes se placent entre celles du 2-éthyl-naphtalène et celle de l'éthyltétraline préparée par hydrogénation catalytique. Ces faits joints à la forte odeur du carbure, qui fait penser à un carbure éthylénique, suggèrent qu'il peut agir d'un dérivé dihydrogéné. C'est ce que l'expérience a vérifié. Le carbure dissous dans le chloroforme décolore instantanément une solution chloroformique de brome, même à la température de -10° et sans aucun dégagement d'acide bromhydrique.

J'ai fait un dosage du brome absorbé au moyen d'une solution chloroformique de brome de titre connu, en utilisant comme indicateur de fin de réaction un papier à la fluorescéine :

0 g. 868 de carbure dissous dans 15 g. de chloroforme décolorent à -10° un volume d'une solution de brome correspondant à 0 g. 833 de brome. La théorie pour un éthyl-dihydronaphtalène de formule $C^{12}H^{14}$ serait 0,879. On peut donc admettre que le corps décrit contient cet éthyl-dihydronaphtalène dans la proportion de 94 o/o.

Je n'ai pas pu obtenir le dérivé dibromé à l'état cristallisé. Il est d'ailleurs certain que l'éthyl-dihydronaphtalène formé est un mélange ; Vesely (1) qui a montré, qu'en hydrogénant le méthyl-naphtalène par le sodium et l'alcool éthylique, les deux atomes d'hydrogène se portaient sur le noyau non méthylé, a prouvé en même temps que suivant la position de la liaison éthylénique, il se formait trois isomères. Je n'ai pas étudié cette question pour l'éthyl-naphtalène, me bornant à signaler la résistance inattendue à l'hydrogénation de ce carbure en présence d'alcool amylique.

(1) *Coll. Trav. Chim. de Tchécoslovaquie*, 3 (1931), 448 et 455.

HYDROGÉNATION DE LA 2-ÉTHYLTÉTRALINE

Pour tenter l'hydrogénation à fond du 2-éthylnaphtalène, je suis parti du dérivé déjà hydrogéné en éthyltétraline et j'ai opéré suivant les indications de Leroux (*Loc. cit.*).

J'ai d'abord préparé le catalyseur à son maximum d'activité, c'est-à-dire par réduction de l'oxyde de nickel hydraté à la température de 250° ce qui représente presque la température minimum à laquelle cette réduction est possible. Dans ces conditions, la préparation du nickel réduit exige une semaine.

Quand elle est achevée, on abaisse la température du tube de catalyse à 160°, et on fait écouler l'éthyltétraline provenant d'une première hydrogénation à la vitesse de 2 g. par heure.

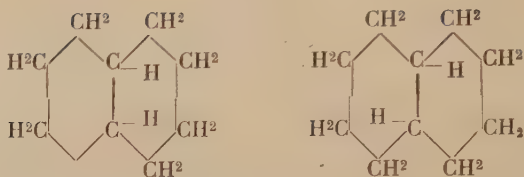
On recueille un corps dont il faut séparer l'éthyltétraline qui a pu échapper à la perhydrogénation. Cette séparation est effectuée par agitation pendant trois heures à 95° avec de l'acide sulfurique concentré. Le carbure non sulfonable est distillé; il passe à 92° sous 13 mm.

Description de l'éthyldécahydronaphtalène $C^{12}H^{22}$. — C'est un liquide possédant une odeur de pétrole assez faible et dont les constantes physiques sont :

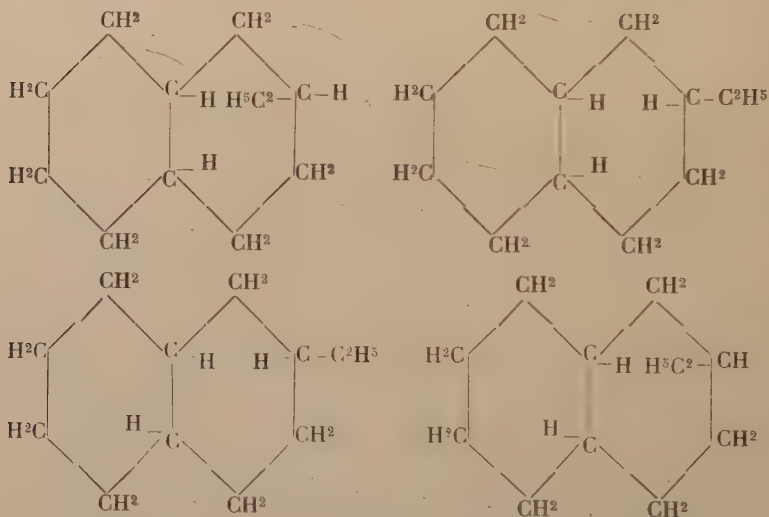
Point d'ébullition sous 760 mm. : 222° (corr.). $D_0^0 = 0,8857$. $D_4^{13} = 0,8763$. $n_D^{13} = 1,4746$. R. M. trouvée : 53,29. R. M. calculée : 53,22.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 86,31; H, 13,38. Calculé pour $C^{12}H^{22}$: C, 86,64; H, 13,36.

Remarque. — Il faut reconnaître que les constantes ainsi décrites ne s'appliquent vraisemblablement pas à un corps pur, mais sans doute à un mélange de corps de formule $C^{12}H^{22}$. Les nombreuses recherches qui ont été faites sur la décaline ordinaire $C^{10}H^{18}$ ont montré que, comme la théorie le faisait prévoir, cette dernière est un mélange de deux isomères, l'un cis, l'autre trans de formules :



cette isomérisie étant due aux positions relatives par rapport au plan des deux cycles des atomes d'hydrogène liés aux deux carbones tertiaires. Les deux isomères ont pu être préparés à l'état pur par des méthodes indirectes, et même séparés du mélange brut d'hydrogénation par distillation fractionnée ⁽¹⁾. Dans le cas d'un décahydronaphtalène substitué comme celui que je viens de décrire, cette isomérisie existe toujours, mais elle se complique d'autres isomérisies cis-trans dues aux positions de l'atome d'hydrogène et du radical éthyle lié au carbone en 2, par rapport au plan du cycle et aux positions des atomes d'hydrogène liés aux carbones tertiaires en 9 et 10.



⁽¹⁾ HÜCKEL. *Ann. Chem.*, **441** (1925), 1.

L'étude de la séparation et de la synthèse de ces stéréoisomères, à supposer qu'elle soit possible, m'a paru en dehors du cadre de ce travail.

CONCLUSIONS

L'étude de l'hydrogénation du 2-éthylnaphtalène conduit aux conclusions résumées suivantes :

1) La tétrahydrogénation de l'éthylnaphtalène, en se plaçant dans les conditions de Leroux, est possible avec du nickel moins actif que pour la naphtaline ordinaire; elle peut se faire avec du nickel réduit de son oxyde à 360°-365°. Mais, qu'on l'effectue avec ce nickel ou avec du nickel préparé à 280°, elle ne donne exclusivement qu'un seul isomère, les quatre atomes d'hydrogène se portant sur le noyau non éthyli; toutefois dans le second cas, il se forme des quantités déjà appréciables de dérivé décahydrogéné.

2) L'hydrogénation par le sodium et l'alcool amylique, contrairement à ce qu'on pouvait attendre, ne conduit qu'à un dérivé dihydrogéné.

3) Par hydrogénation à fond, dans les mêmes conditions que pour la naphtaline ordinaire, avec du nickel préparé à 250°, on arrive à un dérivé décahydrogéné.

Remarque. — Au cours d'un ancien travail ⁽¹⁾, une étude trop sommaire de la tétrahydrogénation m'avait conduit à des résultats erronés sur la constitution de l'éthyltétraline, obtenue par hydrogénation directe.

J'avais considéré comme éthyltétraline, uniquement les têtes de distillation du produit brut d'hydrogénation, considérant que le reste voyait son point d'ébullition et son indice de réfraction élevés par la présence d'éthylnaphtalène non hydrogéné. J'avais attribué à du 2-éthyltétrahydronaphtalène

(¹) *C. R. Ac. Sc.*, **192** (1931), 1397.

(1, 2, 3, 4) l'indice assez faible d'un produit qui, comme je l'ai montré, est en réalité un mélange de 2-éthyltétraline (5, 6, 7, 8) et d'éthyldécàline.

J'avais de plus été induit en erreur par les indices de réfraction manifestement trop élevés que certains auteurs attribuaient au 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8).

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA MONONITRATION DU 2-ÉTHYLNAPHTALÈNE. DÉRIVÉS AMINÉS ET NAPHTOLIQUES CORRESPONDANTS

La nitration du 2-éthylnaphtalène n'a encore jamais été décrite. Donc, pour avoir une idée sur les conditions de cette opération, il faut se reporter aux nombreux travaux qui ont déjà été effectués sur la nitration du naphtalène ordinaire et sur celle du 2-méthylnaphtalène.

Pour la mononitration du naphtalène ordinaire, il n'y a pas de difficulté; on sait que le groupe nitro se place exclusivement en position α ; les difficultés commencent dès qu'on veut étudier la mononitration d'un naphtalène alcoyl-substitué; car alors, cette réaction est susceptible de donner naissance à plusieurs isomères. On peut penser *a priori* que l'orientation de la substitution va être déterminée par deux facteurs: la tendance connue d'un naphtalène à se nitrer en position α , et aussi la tendance reconnue dans la série benzénique des radicaux alcooliques de provoquer la substitution du groupe NO^2 en ortho ou en para par rapport à eux.

Je vais d'abord rappeler brièvement les travaux qui ont été faits sur la question, ainsi que les méthodes utilisées pour déterminer les constitutions des isomères.

La nitration du 2-méthylnaphtalène a été pratiquée pour la première fois par Schulze ⁽¹⁾; elle a été effectuée au moyen d'un mélange sulfonitrique; ce procédé fournit, à côté d'un dérivé mononitré, une certaine quantité de produit dinitré.

(¹) *Ber. d. chem. Gesells*, 17 (1884), 844.

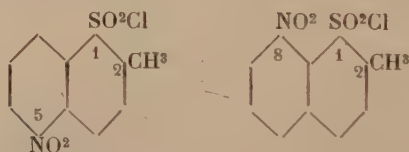
Cette étude a été reprise par Lesser ⁽¹⁾ qui a effectué la nitration par de l'acide nitrique à 100 o/o en présence d'acide acétique. Il a obtenu le même dérivé mononitré que Schulze ainsi qu'un mélange d'isomères qu'il n'a pas étudiés.

Les travaux les plus complets sur la question ont été accomplis par Vesely et ses collaborateurs.

Vesely et Kapp ⁽²⁾, après avoir isolé du produit de nitration directe du méthylnaphtalène le corps décrit par Lesser et qui cristallise spontanément, ont réduit les huiles constituant le mélange des isomères par une méthode de réduction sélective au moyen du sulhydrate d'ammoniaque. Ils ont constaté que l'isomère cristallisé : le 1-nitro 2-méthylnaphtalène résistait à cet agent de réduction et pouvait par conséquent être éliminé. Quant au reste, ils ont montré qu'il était constitué par un mélange de 2-méthyl 6-amino (?), de 2-méthyl 4-amino et de 2-méthyl 8-aminonaphtalène, ce qui donne la constitution des différents isomères nitrés.

En dehors de ces produits de nitration directe, Vesely en collaboration avec Pac ⁽³⁾ a réussi à obtenir par des procédés indirects tous les autres isomères nitrés possibles.

En sulfonant à froid le méthylnaphtalène par le chlorure de sulfuryle qui substitue le groupe SO^2Cl en position 1, puis en nitrant le dérivé ainsi obtenu, ils ont préparé les deux corps de formule :



En désulfonant ces deux produits, ils ont obtenu les méthylnaphtalènes nitrés en 8 (déjà obtenu directement) et

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, **402** (1914), 31.

⁽²⁾ *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, **44** (1925), 361-377.

⁽³⁾ *Goll. Trav. Chim. de Tchécoslovaquie*, **2** (1930), 471-485.

en 5. A partir de ce dernier, ils ont préparé le 2-méthyl 5-acétaminonaphtalène qui se nitre en position 6. En le désacétylant puis en éliminant le groupe NH^2 , ils ont eu le 2-méthyl 6-nitronaphtalène. Enfin, par la même voie, à partir du 2-méthyl 8-acétaminonaphtalène, ils ont préparé le 2 méthyl 7-nitronaphtalène.

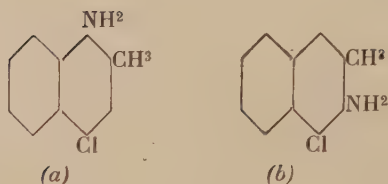
Avec un autre collaborateur Stoursa ⁽¹⁾, Vesely, en partant de la méthyltétraline, a réussi, en passant par de nombreux corps intermédiaires, à préparer le 2-méthyl 3-nitronaphtalène.

Dans l'étude des produits de nitration directe, la question la plus délicate est celle de la détermination de la position du groupe nitro substituant :

Dans son premier travail, Schulze ne s'en était pas préoccupé ; Lesser a d'abord tenté d'oxyder le méthylnitronaphtalène qu'il avait obtenu cristallisé, pour transformer le groupe CH^3 en CO^2H et ainsi retrouver un acide nitronaphtoïque déjà connu ; il en aurait déduit la formule du nitrométhylnaphtalène envisagé ; ce procédé lui avait permis de montrer auparavant que le 1-méthylnaphtalène se nitrail en 4. Toutefois, dans le cas du 2-méthylnaphtalène, il n'est arrivé à aucun résultat. Il a dû avoir recours à une autre remarque : quand on réduit le dérivé nitré en question par l'acide chlorhydrique et l'étain, on obtient une amine chlorée. Pinnow avait déjà montré ⁽²⁾ que ce fait bizarre n'a lieu que si le groupe nitro à réduire est voisin d'un groupe substituant (ici CH^3). Par ailleurs l'amine chlorée préparée ne copule pas avec l'acide diazobenzène-sulfonique ; il en résulte que les positions ortho et para par rapport au groupe NH^2 sont occupées. Ces deux arguments conduisent à une des deux formules :

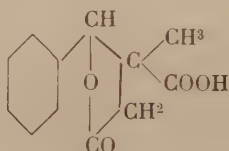
(¹) *Coll. Trav. de Tchécoslovaquie*, 6 (1934), 137.

(²) *J. prakt. Chem.*, [2], 63 (1901), 352.



On choisit la formule a) en raison de la grande probabilité de fixation du groupe nitro en position α . On voit néanmoins que cette méthode est assez indirecte et négative.

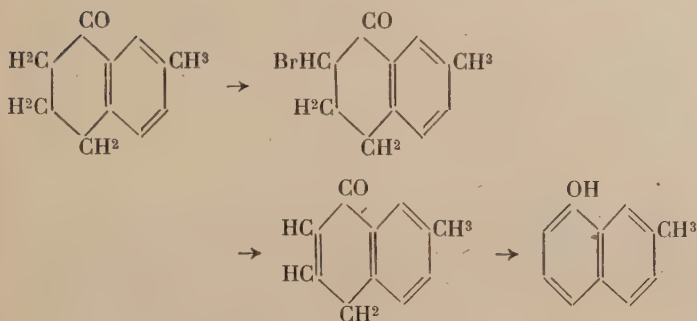
Vesely et ses collaborateurs ont employé les moyens les plus divers pour établir les constitutions des corps qu'ils ont préparés. Ils ont trouvé les constitutions des 2-méthyl 4-amino et 2-méthyl 8-aminonaphtalènes en comparant les naphtols, qu'on peut préparer par des procédés bien connus à partir de ces amines, au 2-méthylnaphtol-4 et au 2-méthylnaphtol-8 de constitution sûre qui avaient déjà été préparés : le 2-méthylnaphtol-4 avait été obtenu avec un très faible rendement par Fittig et Liebmann ⁽¹⁾ en distillant l'acide β méthyl-phénylparaconique de formule :



l'acide en question était lui-même préparé par condensation de l'aldéhyde benzoïque sur l'acide méthylsuccinique, condensation qui conduit également à d'autres corps. Quant au 2-méthylnaphtol-8, il avait été préparé par Krollpfeiffer et Schæfer ⁽²⁾ à partir du 2-méthyl 8-céto tétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8), qui a été successivement bromé puis traité par la diméthylaniline, de manière à avoir la réaction :

⁽¹⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 20 (1887), 3182.

⁽²⁾ *Ber. d. chem. Gesells.*, 56 (1923), 625.



Quant aux dérivés nitrés préparés par voie autre que celle de la nitration directe du 2-méthyl-naphtalène, leurs constitutions ont été établies par des considérations de valeur assez variable mais toujours par des méthodes extrêmement indirectes.

Au cours des recherches que je vais exposer sur la mononitration du 2-éthyl-naphtalène, je me bornerai à l'étude des produits d'action directe de l'acide nitrique sur ce carbure.

Etude de la mononitration du 2-éthyl-naphtalène. — Cette étude est notablement moins aisée que pour l'homologue inférieur car les dérivés éthylés présentent des points de fusion beaucoup moins élevés, ce qui augmente considérablement la difficulté des séparations par cristallisation fractionnée.

En opérant la nitration suivant une technique semblable à celle de Lesser (*loc. cit.*), j'ai obtenu un mélange nitré partiellement cristallisable. J'ai tenté sans succès d'appliquer aux huiles d'essorage la méthode de réduction sélective de Vesely, échec dû sans doute aux difficultés de cristallisation dont j'ai parlé. J'ai étudié ces huiles en séparant par cristallisation fractionnée les chlorhydrates des éthyl-naphtylamines obtenues par réduction de l'ensemble, et ensuite par cristallisation fractionnée des dérivés acétylés de ces bases libérées de leurs chlorhydrates. Je n'ai ainsi reconnu l'existence que de deux isomères de nitration directe :

a) Un isomère cristallisable fondant à $49^{\circ}5-50^{\circ}$, l'amine correspondante fond à $25^{\circ}-28^{\circ}$ et son dérivé acétylé à $156^{\circ}5$; cet isomère est prépondérant.

b) Un isomère que je n'ai pu isoler, mais que j'ai caractérisé par le dérivé acétylé de l'amine correspondante qui fond à $148^{\circ}5-149^{\circ}$.

Pour étudier les constitutions, j'ai appliqué la seule méthode qui m'a semblé dépourvue d'aléas et qui pourrait être appliquée à un β -alcoylnaphtalène quelconque, quel que soit le radical alcoolique substitué. C'est la méthode qui a été appliquée deux fois par Vesely et ses collaborateurs, et qui consiste à comparer les naphthols obtenus à partir des dérivés nitrés eux-mêmes à des naphthols préparés par une synthèse ne laissant aucun doute sur leur constitution.

Je suis d'abord passé de l'isomère α au naphtol correspondant par réduction en amine; l'amine a été diazotée puis le diazo traité à la vapeur d'eau. Cet éthylnaphtol fond à $69^{\circ}5-70^{\circ}$.

Des difficultés d'expérience m'ont contraint à passer de l'isomère b au naphtol correspondant par une autre méthode, la simple hydrolyse du dérivé acétylé de l'amine. Le naphtol correspondant fond à $56^{\circ}5-57^{\circ}$.

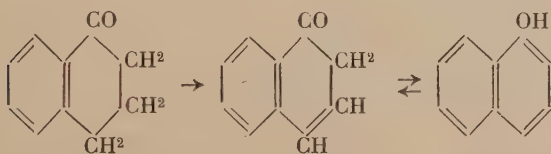
D'autre part, il fallait une méthode suffisamment générale de préparation de naphthols de constitution sûre. Pour cela, j'ai employé à plusieurs reprises et avec succès une méthode de préparation des naphthols par déshydrogénation des tétralones correspondantes qui a été indiquée par M. Darzens et moi-même (¹).

A vrai dire, on connaissait déjà des moyens de transformer une tétralone en naphtol ou une cyclohexanone en phénol; la méthode employée par Krollpfeifer et Schæfer (*loc. cit.*) en donne un exemple; mais cette méthode qui comporte deux opérations successives assez difficiles; une bromuration

(¹) *G. R. Ac. Sc.*, 194 (1932), 174.

et une élimination d'acide bromhydrique par une base tertiaire, ne donne lieu qu'à un assez mauvais rendement. D'autre part, dans l'exemple utilisé par ces deux auteurs, le brome se substitue uniquement en position α par rapport au groupe CO ; il en serait probablement de même ainsi pour une éthyltétralone, mais on ne pourrait plus être sûr de la généralité de cette substitution si le radical alcoyl était remplacé par un autre plus compliqué ou plus ramifié.

M. Darzens et moi avons remarqué que si on traite une tétralone, l' α tétralone ordinaire par exemple, par le soufre, à raison d'un atome de soufre par molécule de tétralone, on fait naître une liaison éthylénique et que la cétone éthylénique ainsi préparée n'est pas autre chose qu'un naphtol sous forme cétonique. La réaction a lieu suivant le schéma :

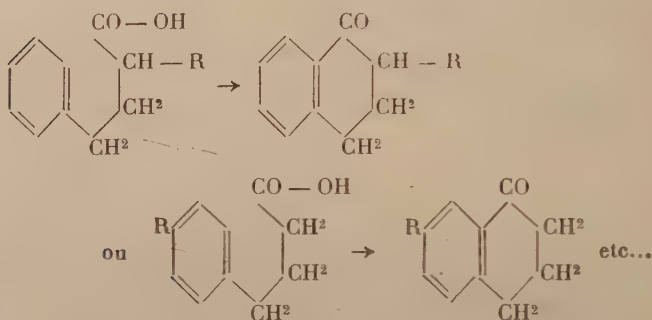


Si on a soin de traiter le produit de la réaction par une lessive étendue de soude, qui n'agit que sur la fraction naphtolique, suivant une loi bien connue, on fait évoluer l'équilibre *cétone* $\rightleftharpoons$ *énol*, c'est-à-dire, dans le cas qui nous occupe, l'équilibre *cétone éthylénique* $\rightleftharpoons$ *naphtol*, dans le sens de la formation du naphtol. Finalement, on observe une transformation intégrale en α naphtol. Pratiquement, cette réaction est réalisable par le soufre dès la température de 200°, qui est celle où commencent à se combiner l'hydrogène et le soufre ; mais elle donne lieu à la formation de dérivés sulfurés d'une odeur très désagréable, dont on se débarrasse difficilement et qui, de plus, sont générateurs de résines ; on a donc intérêt à remplacer le soufre par le sélénium, bien que la température de début d'action de ce dernier soit beaucoup plus élevée, à condition toutefois que le point d'ébulli-

tion des corps en présence soit lui aussi assez élevé, ce qui sera le cas pour les éthyltétralones et les éthylnaphtols que je préparerai.

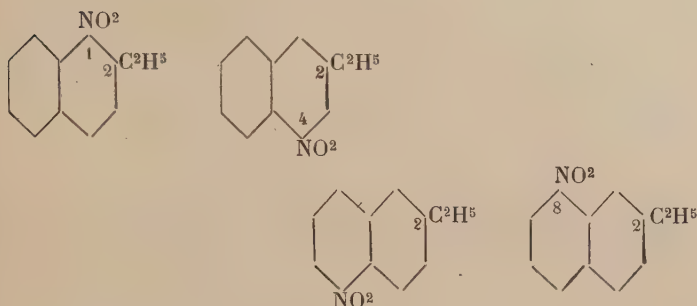
Par ce procédé, j'ai réussi à transformer des éthyltétralones en éthylnaphtols avec un rendement dépassant 75 o/o et en une seule opération, de plus, il n'y a pas de raison pour que cette méthode ne convienne pas à une alcoyltétralone quelconque.

Il reste à m'occuper de la préparation des tétralones elles-mêmes. Comme les deux auteurs déjà cités l'ont montré, on peut en préparer par cyclisation d'acides aryl-butyriques substitués soit dans le noyau, soit dans la chaîne, suivant un des schémas :



Quant aux acides butyriques eux-mêmes, on peut les préparer par des méthodes assez simples.

Dans le cas particulier qui m'occupe, celui de l'éthylnaphtalène et d'après ce qu'on sait de général sur les nitrations des naphtalènes, j'ai pensé que, puisqu'il n'y avait que deux isomères, ils étaient probablement substitués en position α et que, par conséquent, leurs formules étaient deux des suivantes :



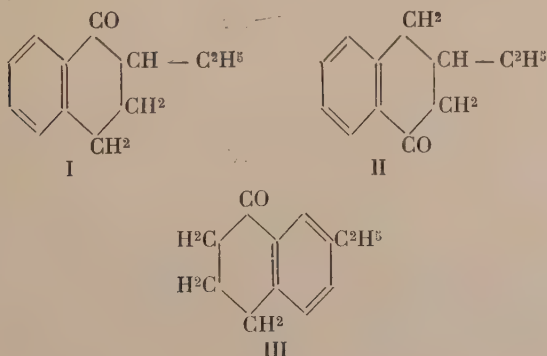
J'ai donc préparé successivement le 2-éthylnaphtol-1 qui s'est trouvé être identique au naphtol de P. F. = $69^{\circ}5-70^{\circ}$, issu de l'isomère nitré cristallisé; ceci m'a montré que ce dérivé nitré était le 1-nitro, 2-éthylnaphtalène.

Ensuite j'ai préparé le 2-éthylnaphtol-4 qui ne correspond à aucun des naphtols obtenus directement à partir des dérivés nitrés; et enfin le 2-éthylnaphtol-8 de point de fusion $56^{\circ}5-57^{\circ}$ qui est identique à celui qui provient du dérivé dont on n'a pu isoler que l'amine par son dérivé acétylé.

J'ai ainsi la constitution des deux isomères de la nitration.

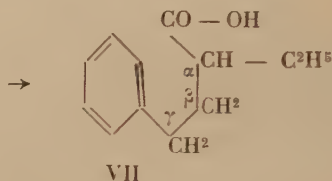
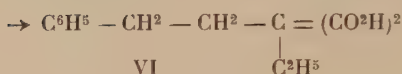
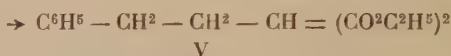
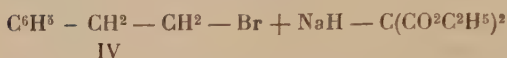
Un d'eux est le 1-nitro, 2-éthylnaphtalène qui, comme on le verra, se forme dans la proportion d'au moins 85 o/o, l'autre le 8-nitro, 2-éthylnaphtalène.

Revenons à la préparation des naphtols précités. Ils ont été obtenus par la méthode décrite à partir des éthyltétralones :

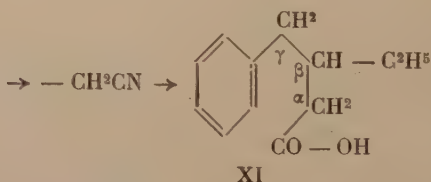
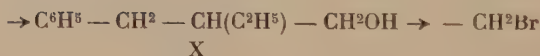
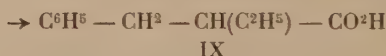
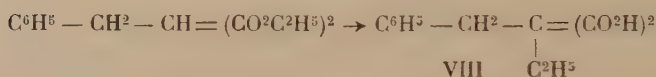


provenant elles-mêmes de réactions de cyclisation d'acides, du type déjà mentionné. Quant aux acides, ils proviennent des suites de réactions figurées ci-après et dont le détail sera donné dans la partie expérimentale de ce chapitre.

1° *Acide α -éthyl γ -phénylbutyrique :*



2° *Acide β -éthyl γ -phénylbutyrique :*



alcoylnaphtols de constitution sûre, où le groupe OH est en position β . Ces naphhtols nous auraient été utiles pour l'étude de la nitration, s'il y avait eu lieu.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Marche d'une nitration. -- La mononitration a été pratiquée suivant les indications de Lesser pour la nitration du méthylnaphtalène ; après plusieurs essais, c'est cette méthode qui s'est révélée comme étant la mieux appropriée.

On dissout une molécule de 2-éthylnaphtalène pur, soit 156 g. dans 250 g. d'acide acétique cristallisable : la solution est refroidie dans un mélange de glace et de sel. Dans ces conditions, une partie de l'acide acétique cristallise, et sa fusion ultérieure contribuera à limiter l'échauffement dû à la réaction. Quand le ballon est refroidi à $+ 3^{\circ}$, on écoule lentement et à l'agitation mécanique, 80 g. d'acide nitrique à 100 o/o d' HNO_3 ; on règle l'écoulement de manière que la température ne s'élève pas au-dessus de $+ 10^{\circ}$.

L'opération dure environ 1 heure, il n'y a aucun dégagement de vapeurs nitreuses, et le contenu du ballon est homogène. On arrête l'agitation et on laisse 2 heures à la température ambiante sans qu'aucune décantation se produise. On chauffe alors progressivement au bain d'huile, en 3 heures, jusqu'à la température de 80° ; puis on refroidit pendant 24 heures dans la glace. Alors, on observe la décantation d'une huile dense, mais aucune cristallisation. On ajoute de l'eau et on reprend le dérivé nitré par de l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis au carbonate de soude ; cette dernière solution acidulée n'abandonne qu'une quantité négligeable de produit soluble dans le carbonate, ce qui confirme qu'il n'y a pas eu d'oxydation au cours de la nitration. On sèche ensuite la solution éthérée sur du sulfate de soude anhydre et on évapore l'éther.

Le dérivé nitré reste sous forme d'une huile pesant 200 g.

(Théorie, soit P. M. du dérivé mononitré : 201 g.). Au bout de quelque temps cette huile cristallise partiellement, ce qui indique qu'elle est constituée par un mélange d'isomères. Pour diminuer la fraction du dérivé cristallisé dissoute dans l'ensemble, on refroidit dans un mélange de glace et de sel. Quand la quantité de produit solide n'augmente plus, on essore et on recueille environ 50 g. de produit solide fondant brut à 47°-48°.

Après recristallisation dans l'alcool ; les cristaux se présentent sous forme de longues aiguilles jaunes citron fondant à 49°5-50°. Une nouvelle cristallisation n'élève plus le point de fusion.

Dosage d'azote : 3 mg. 747 de substance ont fourni 0 cm³ 228 d'azote ; $t = 26^{\circ}$; $p = 757$ mm. N o/o trouvé : 6,92 ; calculé pour C¹²H¹¹O²N : 6,96.

Variante dans la méthode de nitration. — Au lieu d'opérer dans l'acide acétique pur, j'ai essayé de faire la nitration dans un mélange d'acide et d'anhydride acétiques calculé de telle manière, qu'en fin de réaction, le dérivé nitré soit en solution dans l'acide acétique pur. J'ai remplacé les 250 g. d'acide acétique par un mélange d'une molécule (soit 102 g.) d'anhydride acétique et de 130 g. d'acide.

Dans ces conditions, l'action de l'acide nitrique au début est beaucoup plus vive, et il faut refroidir préalablement le mélange à nitrer à — 10° ; la température au cours de la nitration ne doit pas dépasser 0°. Comme dans le cas précédent, on termine en chauffant légèrement, puis on refroidit dans la glace. Evidemment, il n'y a pas de décantation, et après une nuit de séjour dans la glacière, il y a dans la solution quelques cristaux du dérivé mononitré déjà décrit. Toutefois, après traitement de l'ensemble, il n'y a pas, comme on pouvait l'espérer, d'augmentation du rendement en corps cristallisé ; de sorte que, contrairement à ce qui a lieu parfois, la présence d'anhydride acétique ne paraît pas modifier l'orientation de la substitution. Par contre, dans

cette variante, les produits d'oxydation sont plus abondants, de sorte qu'il n'y a aucun avantage à employer cette méthode.

De même, je n'ai trouvé aucun avantage à augmenter la proportion d'acide nitrique.

Réduction du dérivé nitré cristallisé en amine $C^{12}H^{13}N$.

— Pour éviter la formation possible d'une base chlorée, j'ai opéré la réduction par l'acide acétique et le fer :

20 g. (soit 1/10 mol.) de mononitro-éthyl-naphtalène cristallisé, qu'on peut considérer comme un corps pur, sont mis en suspension dans 230 g. d'acide acétique à 50 o/o; on porte à l'ébullition, et on ajoute petit à petit 20 g. de fer pur en poudre (on emploie du fer provenant de la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène). La réaction est très vive, et la chaleur dégagée suffit à maintenir l'ébullition. Quand elle est apaisée, on continue à faire bouillir pendant trois heures à l'ascendant.

L'amine obtenue, moins odorante que les naphtylamines ordinaires, se présente comme une huile foncée.

Purification de l'amine. — Dans la suspension de l'amine dans le liquide de la réaction, on ajoute 130 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, quantité suffisante pour combiner tout le fer à l'état ferrique (on verra qu'il ne se fait que du chlorure ferreux) et pour former le chlorhydrate de l'éthyl-naphtylamine. Ce dernier, presque totalement insoluble dans ces conditions, se précipite en une poudre d'un blanc grisâtre, qu'on peut faire recristalliser dans l'eau. Il se présente alors en fines aiguilles incolores.

Le précipité de chlorhydrate est essoré, puis traité par entraînement à la vapeur d'eau, pour entraîner une fraction de dérivé nitré qui aurait pu échapper à la réduction et qui serait resté adsorbé par le précipité. On ajoute ensuite un excès de lessive de soude et on entraîne à la vapeur d'eau l'amine libérée.

Elle est rassemblée par de l'éther; la solution éthérée est

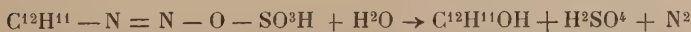
séchée sur le sulfate de soude sec puis évaporée. L'amine est recueillie en quantité théorique (soit 17 g. pour 1/10 de mol.). Malgré un point de fusion très bas, elle cristallise avec la plus grande facilité. Toutefois, elle est très rapidement altérable à l'air et les aiguilles blanches qu'elle a formées deviennent très vite rouge foncé, de sorte qu'il ne m'a pas été possible de prendre très correctement le point de fusion. En plongeant un thermomètre dans un tube à essai contenant l'amine et en chauffant progressivement, j'ai situé ce point de fusion entre 25° et 28°.

Le dérivé acétylé de cette amine se prépare très facilement par un mélange d'anhydride et d'acide acétique. Après cristallisation dans l'alcool, il fond à 156°5 (corr.).

Transformation de l'amine en naphtol $C^{12}H^{12}O$. — Cette transformation peut être réalisée de deux façons différentes : on peut hydrolyser l'amine par chauffage sous pression avec de l'eau légèrement acidulée suivant la réaction :



ou bien la diazoter en présence d'acide sulfurique, puis traiter le diazo à la vapeur d'eau surchauffée pour entraîner le naphtol formé à la vapeur. Cette réaction s'écrit comme on sait :



Cette dernière méthode présente du point de vue qualitatif l'avantage de donner tout de suite le naphtol distillé; bien que son rendement ne soit pas très bon, c'est celle que j'emploierai.

Diazotation de la base. — A 17 g. (1/10 de mol.), on ajoute 20 g. d'acide sulfurique concentré et 270 g. d'eau; le sulfate très peu soluble précipite. On diazote à 0° avec la quantité théorique de nitrite de soude en solution à 10 o/o, le tout à l'agitation. La diazotation dure 1 heure et demie et le diazo est totalement soluble.

Hydrolyse du diazo. — Dans un ballon contenant de

l'acide sulfurique à 70 o/o (P. E. = 170°), on fait passer la vapeur d'eau surchauffée à 170° accompagnée d'un courant de gaz carbonique destiné à éviter toute oxydation de l'éthyl-naphtol qui doit se former. Puis on écoule rapidement dans l'acide sulfurique le diazo qu'on vient de préparer. La formation d'éthylnaphtol est instantanée, et ce dernier cristallise en belles aiguilles blanches dans le réfrigérant où il est entraîné. On n'en obtient que 6 g., car à côté du naphtol se forment de nombreuses résines, qui restent dans le ballon à acide sulfurique.

L'éthylnaphtol préparé fond brut à 69°5-70°. Ce point de fusion ne varie pas par recristallisation dans l'alcool et la ligroïne.

Son picrate rouge-brique fond à 119°5 (corr.).

Etude des huiles de la nitration.

On a vu que, par nitration d'une molécule de 2-éthyl-naphtalène, il se formait à côté de 50 g. seulement de produit cristallisé, 150 g. d'huiles constituées certainement par un mélange d'isomères.

Aucun procédé ne m'a permis d'en extraire un corps cristallisé quelconque; ni un essai de distillation fractionnée, ni un essai d'entraînement à la vapeur, dont on aurait pu espérer qu'il séparerait, comme c'est parfois le cas, le mélange en deux fractions, l'une entraînable à la vapeur, l'autre non entraînable.

J'ai donc pensé, suivant l'exemple de Vesely et de Lesser à réduire le mélange d'isomères nitrés en un mélange d'isomères aminés, et à tenter la séparation des amines par cristallisation fractionnée de leurs chlorhydrates ou de leurs dérivés acétylés. Notons que Lesser n'avait réussi cette opération que pour les dérivés nitrés du 1-méthylnaphtalène.

Réduction de l'huile nitrée. — J'ai employé le même procédé que pour la réduction du corps cristallisé. Les 150 g.

de dérivé nitré non cristallisable ont été mis en suspension dans 1 700 g. d'acétique à 50 c/o puis réduits à l'ébullition par 150 g. de fer pur. Après achèvement de la réaction, conduite comme précédemment, on a ajouté 850 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, pour transformer le mélange des amines en un mélange de chlorhydrates, qu'on va tenter de séparer par cristallisation fractionnée.

1° Tout d'abord, après l'addition de l'acide chlorhydrique, on observe la précipitation d'une quantité importante de chlorhydrate ; on abandonne 15 heures à la température de 0° et on essore. Comme précédemment on traite à la vapeur d'eau pour entraîner le dérivé nitré non réduit, on déplace la base par une lessive de soude et on l'entraîne à la vapeur. On en obtient ainsi environ 100 g. qu'on transforme en dérivé acétylé. Ce dernier, après une cristallisation dans l'alcool présente un point de fusion de 153°-155° (corr.). Après une deuxième cristallisation, ce point de fusion s'élève à 156°-156°5 (corr.) ; une troisième cristallisation ne le modifie pas. Le corps a été mélangé à l'acétylé de même point de fusion provenant de la réduction de l'éthylnitronaphtalène cristallisé ; le point de fusion de ce mélange ne présente aucune dépression, donc les deux corps sont identiques.

Il résulte de cela que l'huile d'essorage du 2-éthylnitronaphtalène cristallisé contient en dissolution d'importantes quantités de ce dernier produit.

2° J'ai ensuite étudié la fraction de chlorhydrate d'éthyl-naphtylamine soluble dans le mélange d'eau, d'acide chlorhydrique et d'acide acétique qui constitue le jus d'essorage du chlorhydrate insoluble décrit plus haut.

Après addition de 200 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, ce jus est réduit à 1 000 cm³ par évaporation à l'ébullition (ce qui a en même temps pour effet d'entraîner le dérivé nitré qui a pu rester en suspension). Après refroidissement, on observe, à côté d'abondants cristaux verts de chlorure ferreux, la précipitation d'une masse brun foncé assez pâteuse, qui constitue

un nouveau dépôt de chlorhydrate d'une éthylnaphtylamine.

Ce sel convenablement traité, fournit 23 g. d'une amine que j'ai transformée en son dérivé acétylé. Ce dernier fond brut à 135°-142°. Je l'ai fait recristalliser dans l'alcool méthylique, jusqu'à ce que, après deux cristallisations successives, le point de fusion ne bouge plus. Après quatre de ces opérations, le point de fusion se fixe à 148°5-149° (corr.). Par mélange avec le dérivé acétylé fondant à 156°, on observe une dépression importante de cette température, ce qui confirme qu'il s'agit bien de produits différents.

Après toutes ces cristallisations, il ne reste que 2 g. 5 de dérivé acétylé; ce qui montre que les 23 g. d'éthylnaphtylamine traités sont loin de constituer un produit pur. Les alcools d'essorage du corps fondant à 148°5-149° convenablement traités ont permis de retrouver un tout petit peu de dérivé acétylé de P. F. = 156°.

Cette méthode de recherche ne semble donc pas indiquer la présence d'un troisième isomère dans la nitration.

Transformation de cette deuxième amine en naphtol. — La faible quantité d'amine obtenue à l'état pur, et encore seulement sous la forme de son dérivé acétylé, interdit la transformation en naphtol par le procédé de diazotation et hydratation précédemment utilisé. J'ai donc dû réaliser en une seule opération la libération de l'amine de son dérivé acétylé, puis son hydrolyse en naphtol.

Les 2 g. 5 de dérivé acétylé pur (P. F. = 148°5-149°) sont mis en suspension dans un matras, dans la solution de 5 g. d'acide sulfurique dans 75 g. d'eau; le matras est scellé et on chauffe pendant 7 heures à 200°. Après refroidissement, une partie de l'éthylnaphtol formé qui était soluble dans l'eau à 200°, cristallise en fines aiguilles blanches, le reste présente l'aspect d'une huile brune.

Le tout est rassemblé au chloroforme et la solution chloroformique est agitée avec une lessive étendue de soude qui ne dissout que la fraction naphtolique. Après avoir épuisé la

solution alcaline au chloroforme, on en précipite l'éthyl-naphtol par de l'acide chlorhydrique. Il dépose à l'état d'huile que l'on rassemble et distille dans le vide. Le distillat cristallise, et, après cristallisation dans l'éther de pétrole, il se présente en fines aiguilles blanches fondant à 56°5-57°. Le poids obtenu est de 1 g. 5.

Le picrate rouge fond à 131°-131°5 (corr.).

3° Pour achever la séparation des amines par cristallisation fractionnée des chlorhydrates, j'ai tenté l'étude du chlorhydrate le plus soluble resté dissous dans la solution acéto-chlorhydrique qui constitue le résidu des concentrations et essorages successifs qui viennent d'être décrits.

Après traitement par la soude, j'ai rassemblé l'amine formée. J'en ai trouvé moins de deux grammes et il ne m'a pas été possible d'isoler un corps cristallisé pur du produit d'acétylation.

Bilan de la nitration.

En résumé, en faisant la somme des résultats précédents, la nitration de 156 g. (1 mol.) de 2-éthyl-naphtalène a fourni 200 g. de dérivé nitré (théorie : 201 g.) dont 50 ont cristallisé (P. F. = 49°5-50°).

La réduction, qui devait fournir théoriquement en tout 170 g. a permis de préparer :

143 g. d'amine (P. F. = 25°-28°, P. F. de l'acétylé = 156°-156°5) (dont 43 g. provenant des 50 g. de corps nitré cristallisé, le reste des huiles nitrées); de plus, le chlorhydrate est très peu soluble.

23 g. d'un mélange d'amines riche en une amine dont l'acétylé fond à 148°5-149°, le reste semblant constitué principalement par le produit précédent. Le chlorhydrate de cette amine est assez soluble.

2 g. d'une amine, peut-être identique à la précédente, mais qu'on n'a pu identifier.

En tout 168 g.

Donc la nitration ne semble produire que deux isomères, dont l'un cristallisable, qui se forme dans une proportion d'au moins 85 o/o, sans d'ailleurs qu'on puisse préciser davantage.

PRÉPARATION DES ÉTHYL-NAPHTOLS PAR VOIE INDIRECTE

I. — Synthèse du 2-éthylnaphtol 1.

Elle a été faite à partir de la tétralone de formule I obtenue elle-même par cyclisation de l'acide α éthyl γ -phénylbutyrique VII dont la synthèse a été indiquée par le schéma p. 52. Je la décrirai avec certains détails car on reproduira plusieurs fois des opérations analogues dans le cours de ce travail.

a) *Préparation du bromure de phényléthyle* C_6H_5Br IV. — On le prépare par une méthode particulièrement commode



Fig. 5.

qui servira toujours pour les préparations de bromure d'alcyle par action directe sur l'alcool — ici l'alcool β -phényléthylique — d'un courant d'acide bromhydrique sec à la température de 100°-110°.

L'acide bromhydrique gazeux est préparé dans un appareil de catalyse employé au laboratoire de M. Darzens et constitué comme l'indique la figure 5.

Une ampoule A de 20 cm. de haut et de 6 cm. de diamètre est fermée à l'aide d'un bouchon rodé à trois tubulures.

La tubulure centrale sert à faire arriver dans l'ampoule du brome liquide en volume mesuré provenant d'une ampoule graduée B munie d'un robinet ; une tubulure concentrique, de même longueur permet l'arrivée de l'hydrogène par un tube T, enfin une troisième tubulure également concentrique beaucoup plus courte assure l'évacuation d'un mélange d'hydrogène et de vapeur de brome vers le tube de catalyse horizontal, de 60 cm. de long et de 1 cm. 5 de diamètre, chargé sur toute sa longueur de charbon actif. A la suite de ce tube est rodé un tube en U également chargé de charbon actif. A sa suite est disposé un flacon vide de Durand pour éviter des absorptions d'alcool à éthérifier et enfin un tube plongeant dans cet alcool.

La marche d'une opération est alors la suivante :

On introduit dans l'ampoule B la quantité de brome nécessaire en se basant sur une densité égale à 3. On fait passer un courant d'hydrogène assez rapide par la tubulure T (la vitesse est évaluée à l'aide d'un flacon compte-bulles à acide sulfurique qui sert de plus à sécher le gaz). On entoure l'ampoule A d'un bain d'eau chauffé à 50°, puis on écoule de B en A une quantité de brome juste nécessaire pour que l'hydrogène barbote légèrement dans la couche de brome. L'hydrogène entraîne du brome en vapeur et le mélange gazeux vient passer sur le charbon, dont un point situé au tiers postérieur du tube de catalyse est chauffé par une petite flamme. La combinaison de l'hydrogène et du brome s'amorce au point chauffé et, sous l'effet de la chaleur dégagée par la réaction, le charbon devient incandescent ; on maintient néanmoins une petite flamme. On reconnaît que la combinaison est totale à ce que le mélange gazeux est entièrement décoloré à la sortie du tube de catalyse. S'il ne l'était pas, le brome en excès se combinerait dans le tube en U. Mais si l'opération est bien conduite cela ne se produit pas. Pour l'éviter, il faut éviter l'entraînement d'une trop grande quantité de brome, donc ne pas dépasser 50° au bain

d'eau et ne pas faire barboter l'hydrogène à une trop grande profondeur dans le brome. Moyennant cela, le courant d'hydrogène doit être assez fort, pour que ce gaz se trouve toujours en léger excès, ce qui ne présente pas d'inconvénient pour la réaction.

Le gaz bromhydrique dirigé dans l'alcool maintenu à 100°-110° commence à se dissoudre, puis se produit une décantation due à la formation d'eau d'éthérification. On continue à faire passer le gaz pour saturer cette eau en acide bromhydrique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune absorption de l'acide.

Il est aisé de calculer la quantité de brome nécessaire pour une molécule d'alcool ; il en faut 80 g. pour l'éthérification et environ 20 g. pour saturer les 18 g. d'eau qui se forment ; soit en tout 100 g. par molécule d'alcool à traiter. Il est même bon d'en prévoir un excès d'une vingtaine de grammes, car, si l'excès inévitable d'hydrogène est un peu fort, la violence du courant gazeux qui barbote dans l'alcool risque de nuire à la bonne absorption de l'acide.

Une fois l'opération achevée, le contenu du ballon est vidé dans un décanteur et le bromure de phényléthyle surnage sur la couche d'acide bromhydrique qui retient en dissolution la fraction d'alcool qui a pu échapper à l'éthérification. On recueille le bromure et, après des lavages convenables, on le distille ; il passe à 103° sous un vide de 16 mm.

Le rendement atteint 95 o/o de la théorie.

b) *Préparation du β -phényléthylmalonate d'éthyle V.* — Cet éther est préparé par condensation du bromure précédemment décrit sur l'éther malonique sodé. Pour cette condensation, j'emploierai un procédé couramment utilisé au laboratoire de M. Darzens.

On commence par préparer le dérivé monosodé de l'éther malonique. On pulvérise par agitation dans du toluène bouillant un atome (23 g.) de sodium ; puis on ajoute du

toluène jusqu'à concurrence de 700 g.; on verse ensuite une molécule (160 g.) d'éther malonique, plus un excès de 20 g. pour éviter autant que possible la formation de dérivé disodé. L'action commence immédiatement avec un vif dégagement d'hydrogène. On chauffe au bain d'huile, la réaction s'accélère jusqu'à devenir tumultueuse au voisinage du point de fusion du sodium. Le dérivé sodé insoluble dans le toluène précipite en une masse gélatineuse. Pour provoquer sa dissolution, il suffit d'ajouter 50 à 60 g. d'alcool absolu, ce qui a l'avantage de faire entrer en réaction quelques grains de sodium qui ont pu rester enrobés dans la masse gélatineuse; mais cela n'est pas absolument nécessaire: ces grains sont si petits que, pour les réactions que j'ai faites, ils ne présentent pas d'inconvénients majeurs; d'ailleurs ils se dissoudront dès qu'on ajoutera le dérivé halogéné aromatique; par contre l'alcool a l'inconvénient d'abaisser le point d'ébullition du mélange et d'allonger le temps de la réaction de condensation qui suivra.

Une fois le dérivé sodé préparé, on ajoute à froid une molécule (185 g.) de bromure de phényléthyle; le dérivé sodé gélatineux se dissout instantanément, mais il n'y a pas de réaction immédiate. En faisant bouillir à l'ascendant, au bout d'une demi-heure apparaît un louche dû à la précipitation de bromure de sodium. On fait bouillir 3 heures, le sel se dépose complètement. Si on a pris soin de mettre un léger excès de dérivé halogéné, une prise dans le ballon additionnée d'eau ne présente plus de réaction alcaline.

On dissout le bromure de sodium, on acidule à l'acide acétique, et après lavage à l'eau, on chasse le toluène, puis distille le produit. Cette manière d'opérer est plus avantageuse que dans l'alcool absolu souvent préconisé, car le toluène qui retient l'éther formé n'est pas miscible à l'eau.

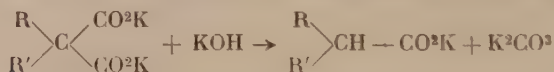
A la distillation on retrouve toujours de l'éther malonique en quantité supérieure à l'excès introduit; on n'a en effet pas pu éviter complètement la formation de dérivé disodé,

de sorte qu'à côté d'éther malonique non substitué, on en trouvera du disubstitué qui constituera des queues de distillation. De fait, le rendement en éther β -phényléthylmalonique ne dépasse pas 65 o/o.

Son point d'ébullition est de 156° sous 4 mm.

c) *Préparation de l'acide éthyl β -phényléthylmalonique* $C^{13}H^{16}O^4$ VI. — L'éther qu'on vient de préparer est à son tour sodé par le même procédé ; cette fois, il est inutile d'employer un excès d'éther, car il ne peut pas se former de dérivé disodé. Par ailleurs, ce nouveau dérivé est entièrement soluble dans la quantité indiquée de toluène sans adjonction d'alcool. On lui ajoute du bromure d'éthyle en excès (150 g. pour une molécule au lieu de 109). La précipitation du bromure de sodium commence dès que la température atteint 50°. On achève et traite comme précédemment, le rendement en éther cherché (P. E.₃ = 151°) est de 85 o/o.

Saponification. — La saponification de cet éther a été réalisée par une lessive alcaline dont les proportions ont été déterminées par tâtonnements, et qui permettent d'isoler l'acide malonique pur sans en décarboxyler une fraction importante. En effet, souvent on fait ces opérations avec un grand excès de lessive aqueuse de potasse, et on obtient à côté du sel d'acide malonique, le sel décarboxylé dû à la réaction :



Cela n'aurait pas de grands inconvénients pour ce travail, puisque je serai amené à décarboxyler l'acide malonique préparé ; mais j'ai estimé qu'il était préférable d'isoler cet acide bien cristallisé, d'abord, parce qu'il n'a pas encore été décrit, puis pour être sûr de la qualité des produits ultérieurs.

Pour saponifier une molécule d'éther malonique, soit dans le cas qui nous occupe 292 g., j'ai utilisé la lessive suivante :

KOH technique (à environ 75 o/o).	220 g.
Eau	160 g.
Alcool à 96°	320 g.

En introduisant l'éther malonique dans cette lessive, il y a un léger échauffement; on fait bouillir à l'ascendant pendant trois heures, puis on chasse 400 g. d'alcool et on ajoute 500 g. d'eau. La solution du sel de potasse présente un léger louche dû à une très faible fraction d'insaponifiable qu'on épuise à l'éther.

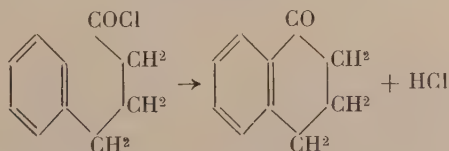
L'acide éthyl β -phényléthylmalonique est précipité par HCl. Il se présente en huile qui cristallise très rapidement. Après cristallisation dans la benzine où il est très peu soluble, il fond à 129° sans décomposition. Ce point de fusion ne change pas par recristallisation dans l'acide acétique.

d) *Préparation de l'acide α -éthyl γ -phénylbutyrique* $C^{12}H^{16}O^2$ VII. — L'acide précédent se décarboxyle par chauffage au bain d'huile. Le départ d'acide carbonique commence dès 155°, il devient très rapide à 160°/165°. Quand il a cessé, on distille l'acide cherché à 180° sous 16 mm.

Son amide, préparée par action du chlorure de l'acide sur l'ammoniaque, se présente, après cristallisation dans l'alcool, en fines aiguilles blanches fondant à 104°.

e) *Préparation de l'éthyltétralone* $C^{12}H^{14}O$ I. — Elle s'obtient par cyclisation de l'acide précédent; cette opération peut se faire par deux voies.

Krollpfeifer et Schæfer, ayant à cycliser des acides arylbutyriques d'un type très voisin de celui ci, ont utilisé l'action sur l'acide lui-même de l'acide sulfurique à 50 o/o; mais le rendement qu'ils indiquent ne dépasse pas 50 o/o ⁽¹⁾; Schroeter a employé la cyclisation du chlorure de l'acide par le chlorure d'aluminium suivant le schéma ⁽²⁾ :



⁽¹⁾ Ber. d. Chem. Gesells., 56 (1923), 625.

⁽²⁾ Ber. d. Chem. Gesells., 51 (1918), 1599.

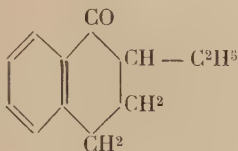
Cette préparation comporte deux opérations, mais l'expérience m'a montré que chacune pouvait être effectuée avec le rendement presque théorique, c'est donc à elle que j'ai donné la préférence.

Chlorure d'acide. — On le prépare par l'action à froid du chlorure de thionyle en léger excès pendant 24 heures; on ne chauffe faiblement qu'à la fin. Le dégagement de $\text{SO}^2 + \text{HCl}$ aurait été plus rapide en opérant à chaud dès le début; mais il se serait formé une fraction importante d'anhydride d'acide — susceptible d'ailleurs également d'être cyclisé — mais avec beaucoup plus de difficultés. Dans les conditions décrites, au contraire, on obtient le chlorure d'acide cherché avec le rendement théorique. Il bout à 142° sous 15 mm.

Cyclisation. — On introduit au fond d'un ballon une molécule (133 g. 5) de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé et on le recouvre d'une couche d'éther de pétrole hydrogéné de point d'ébullition $50^\circ\text{--}70^\circ$.

On écoule lentement une molécule (210 g.) de chlorure d'acide dissoute dans 400 g. du même éther de pétrole. Il y a un léger échauffement et immédiatement un violent dégagement d'acide chlorhydrique. Il se forme avec AlCl_3 un complexe liquide qui décante. On chauffe légèrement pour achever et on verse sur de la glace. La couche étherée est lavée à l'acide chlorhydrique dilué, puis à la soude; le solvant est évaporé et la tétralone distillée. Elle passe à 145° sous 15 mm. Le rendement de cette dernière opération est de plus de 90 o/o.

La semi-carbazone de cette cétone, après cristallisation dans l'alcool méthylique, où elle est très peu soluble, fond à $207^\circ 5$ (corr.). Il faut noter que sa formation est extrêmement longue: plus de quatre semaines. Cela correspond à un fait général déjà signalé par Krollpfeifer et Schaefer (*loc. cit.*) pour toutes les cétones cycliques bisubstituées en position ortho par rapport au groupe —CO— ce qui est ici le cas d'après la formule :



Dosage d'azote : 2 mg. 407 de substance ont fourni 0 cm³ 393 d'azote ; $t = 29^{\circ}$; $p = 753$ mm. N o/o trouvé : 18,28 ; calculé pour C¹³H¹⁷ON³ : 18,18.

f) *Préparation du 2-éthylnaphtol-1* C¹²H¹²O. — La tétralone précédente a été déshydrogénée de la manière suivante.

Dans une molécule de tétralone (174 g.), on introduit un peu moins d'un atome de sélénium, soit 75 g. au lieu de 79 g., de cette manière, tout en renonçant à une transformation totale de la tétralone en naphtol, on évite la formation de dérivés séléniés, dont il serait difficile de se débarrasser. Le ballon de la réaction est muni d'un long tube qui servira d'ascendant et qui débouche à la surface d'une solution de soude qui absorbera l'hydrogène sélénié dégagé au cours de la réaction. Le bain de chauffage est constitué par un mélange à peu près équimoléculaire de nitrate de soude et de nitrate de potasse dont le point de fusion est de 225°. Pour que la formation de H²Se ait lieu, il faut élever la température du bain à au moins 300°. Cette température est supérieure au point d'ébullition tant du naphtol formé que de la tétralone de départ, mais l'intérieur du ballon est susceptible d'être surchauffé par la dissolution du sélénium dans la tétralone qui est à peu près totale dans les conditions de l'expérience. L'acide sélénhydrique se dégage bientôt et une partie se dissocie en sélénium rouge dans le tube de dégagement. A mesure que la transformation se fait, le point d'ébullition du mélange s'élève et il est possible de faire monter la température du bain à 360°. On reconnaît la fin de la réaction à ce qu'un papier à l'acétate de plomb ne noircit plus sensiblement à la sortie du tube de dégagement. Cette opération dure environ 20 heures.

Le contenu du ballon est dissous dans le chloroforme et cette solution filtrée, pour la séparer de quelques grains de sélénium qui ont pu ne pas agir et sont insolubles à froid. On lave avec une solution de carbonate de soude pour absorber l'hydrogène sélénié, et enfin on épuise avec une lessive étendue de soude à 10 o/o pour dissoudre la fraction naphtholique, ce qui la sépare de la fraction de la tétralone restée inaltérée.

Le naphthol est précipité par l'acide chlorhydrique et cristallise instantanément. Le rendement de cette réaction est de près de 75 o/o.

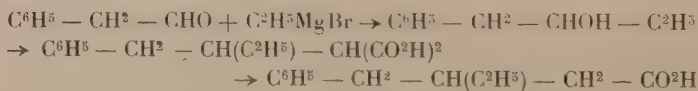
Après cristallisation dans l'alcool, il fond à 69°5-70°. Son picrate fond à 119°5.

La méthode des mélanges appliquée tant à lui-même qu'à son picrate a montré qu'il est identique à l'éthyl-naphthol présentant les mêmes constantes préparé à partir du nitro-éthyl-naphthalène cristallisé fondant à 49°5-50°.

II. — Synthèse du 2-éthyl-naphthol-4.

Elle a été réalisée par déshydrogénation de l'éthyl-tétralone de formule II obtenue elle-même par cyclisation de l'acide β -éthyl γ -phénylbutyrique XI, dont la préparation a été indiquée par un schéma page 52. Cette tétralone avait déjà été préparée à d'autres fins par J. von Braun ⁽¹⁾ avec un très grand nombre d'intermédiaires.

J'ai tenté d'arriver à l'acide en question par une voie plus rapide de la manière suivante :



Le benzyl éthylcarbinol se prépare très facilement par action du bromure d'éthylmagnésium sur l'aldéhyde phényl-

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 451 (1926), 50.

acétique, produit qui se trouve commercialement. Ce carbinol a une odeur rosée très forte et bout à 106° - 107° sous 13 mm. Son bromure qui se fait avec une extrême facilité par la méthode déjà décrite (l'éthérification est presque instantanée avec dégagement de chaleur spontanée) bout à 109° - 110° . Toutefois, sa condensation sur l'éther malonique sodé n'a pas été possible : on n'observe qu'un dépôt insignifiant de bromure de sodium, et à la distillation, on retrouve du bromure d'alcool, comme un dosage de brome l'a montré.

Pour obtenir l'acide cherché, j'ai donc dû reprendre la méthode de von Braun, à quelques détails d'exécution près qui m'ont permis d'améliorer les rendements.

a) *Préparation de l'acide α -éthyl β -phénylpropionique* $C^{11}H^{14}O^2$ (IX). — L'éther éthylbenzylmalonique VIII déjà connu a été préparé par condensations successives du chlorure de benzyle et du bromure d'éthyle sur l'éther malonique. L'acide malonique correspondant fond à 114° - 116° . Par décarboxylation, il fournit l'acide cherché (P. E.₁₅ = 174°).

b) *Préparation de l'alcool β -éthyl γ -phénylpropylique* $C^{11}H^{16}O$ (X). — L'éther isoamylique de l'acide précédent a été obtenu en faisant bouillir pendant 2 heures une molécule d'acide (178 g.) avec 170 g. d'alcool amylique ordinaire en présence de 15 g. d'acide sulfurique concentré. Le rendement est théorique, il bout à 154° sous 15 mm.

Il est réduit par la méthode de Bouveault et Blanc :

On en dissout une molécule (248 g.) dans 2000 g. d'alcool isoamylique, et on ajoute à l'ébullition 100 g. de sodium, la réaction dure 45 minutes, on ajoute de l'eau sans refroidir ; ainsi la soude formée saponifie la fraction non réduite de l'éther ce qui permet de récupérer de l'acide. On lave à l'eau jusqu'à disparition de toute alcalinité ; on concentre et on distille l'alcool cherché à 142° - 144° sous 16 mm., avec 66 o/o de rendement.

Nota. — Cette manière d'opérer est préférable à l'emploi d'alcool éthylique absolu, d'abord parce que l'alcool amyli-

que s'obtient anhydre par simple distillation, ensuite sa faible solubilité dans l'eau facilite les lavages et extractions et évite l'entraînement à la vapeur.

c) *Préparation de l'acide β -éthyl γ -phénylbutyrique* $C^{12}H^{16}O^2$ (XI). — Le bromure de l'alcool précédent (P. E.₁₄ = 131°) préparé comme il a déjà été indiqué est transformé en nitrile :

On dissout dans 120 g. d'eau un excès de cyanure de sodium pur (60 g. par molécule de bromure au lieu de 49 g.) et on ajoute à la solution 600 g. d'alcool à 96° ; dans ces conditions, le cyanure précipite en poudre fine très active. On ajoute une molécule (227 g.) du dérivé halogéné précédent et on fait bouillir pendant 6 heures à l'ascendant.

Le nitrile est ainsi obtenu avec un seul traitement au cyanure et avec un rendement de plus de 90 o/o. Il bout à 142° sous 13 mm. (von Braun employait plusieurs traitements au cyanure pour un résultat inférieur).

Chauffé pendant 6 heures à 120°-130° en tube scellé avec trois fois la quantité théorique d'acide chlorhydrique concentré, il fournit l'acide cherché avec le rendement théorique. Cet acide bout à 175° sous 13 mm.

d) *Préparation de l'éthyltétralone* $C^{12}H^{14}O$ (II). — Le chlorure de cet acide préparé comme il a été dit bout à 137° sous 13 mm. Je l'ai cyclisé par le chlorure d'aluminium en tétralone (P. E.₁₄ = 145°).

La semi-carbazone se fait cette fois en quelques secondes ; après cristallisation dans l'alcool méthylique, elle fond à 171°5 (corr.) Von Braun indique 165° (non corr.).

e) *Préparation du 2-éthylnaphtol-4* $C^{12}H^{12}O$. — Par le sélénium, on obtient à partir de la tétralone le naphtol cherché, qui, toutefois ne cristallise qu'après distillation (P. E.₁₄ = 170°).

Il fond à 50°-51° et, après cristallisation dans l'alcool, à 50°5-51°. Il s'altère avec une grande rapidité même en tube scellé, sans doute par suite d'un phénomène d'auto-oxydation

déjà signalé dans les naphthols homologues de l' α -naphthol ordinaire (¹).

Son picrate ocre-rouge fond à 145° (corr.).

Il ne correspond donc à aucun des éthylnaphthols obtenus à partir d'un dérivé aminé de l'éthylnaphtalène déjà décrit.

III. — *Synthèse du 2-éthylnaphtol-8.*

Elle a été réalisée par déshydrogénation de l'éthyltétralone III obtenue elle-même par cyclisation de l'acide γ -paraéthylphénylbutyrique XIII.

Cet acide ainsi que la cétone avaient déjà été préparés par Krollpfeifer et Schæfer (*loc. cit.*), qui ont obtenu l'acide cherché comme l'indique le schéma de la page 53. J'ai utilisé la même méthode mais en modifiant considérablement le mode opératoire de ces auteurs qui opéraient dans la glace et sans agitation; cela m'a permis d'obtenir avec un rendement beaucoup plus élevé des produits plus purs.

a) *Préparation de l'acide β -paraéthylbenzoylpropionique* $C^{12}H^{14}O^3$ (XII). — Dans un ballon à deux tubulures de deux litres muni d'un bon agitateur et d'un réfrigérant ascendant, on introduit une solution de 1 molécule d'anhydride succinique (100 g.) dissoute dans un excès d'éthylbenzène (160 g. au lieu de 106 g.), et de plus 650 g. de benzène sec. L'expérience montre que la vitesse de réaction est beaucoup plus rapide sur un alcoylbenzène que sur le benzène lui-même, aussi le benzène peut-il être employé comme solvant dans ce cas sans entrer en réaction.

On met en marche l'agitateur et on introduit rapidement un excès, soit 260 g. de chlorure d'aluminium anhydre bien pulvérisé. Il y a un violent dégagement d'acide chlorhydrique dû à son déplacement d' $AlCl^3$ par l'acide organique formé. On achève la réaction en chauffant une demi-heure au bain d'eau à 80°. Puis on chasse le benzène et l'excès d'éthyl-

(¹) FRIES et HUBNER, *Ber. d. chem. Gesells.*, **39** (1906), 435; FRIES et LOHMANN, *Ber. d. chem. Gesells.*, **54** (1922), 2912.

benzène à la vapeur, on ajoute 170 cm³ d'acide chlorhydrique pour libérer l'acide formé de son sel d'aluminium. On essore l'acide cristallisé, auquel on fait subir une purification supplémentaire par traitement de son sel de soude au noir animal, suivie de reprecipitation.

Le rendement en acide cherché est de 80 o/o; son point de fusion est de 102°-103°. Krollpfeifer n'obtenait que 60 o/o d'un acide fondant à 99° (les rendements sont évidemment calculés par rapport à l'anhydride succinique).

b) *Préparation de l'acide γ -para-éthylphénylbutyrique* C¹²H¹⁶O² (XIII). — L'acide précédent a été réduit par la méthode de Clemmensen :

On le mêle à 10 fois son poids de zinc amalgamé, et on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré en refroidissant énergiquement, si on veut éviter de dégager de l'hydrogène libre et de retrouver l'acide dont on est parti. Après addition, on fait bouillir pendant quelques heures, et par refroidissement, l'acide cherché cristallise. Il fond à 70° : cette température n'est pas modifiée par recristallisation (les auteurs cités trouvent le même point de fusion).

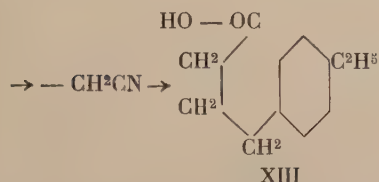
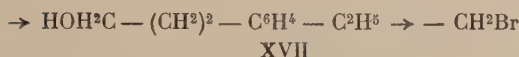
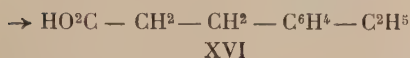
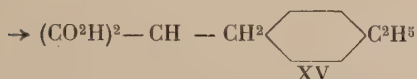
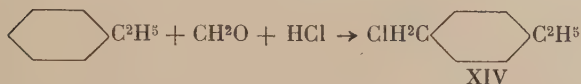
c) *Préparation de l'éthyltétralone* C¹²H¹⁴O (III). — Le chlorure de l'acide précédent bout à 143°-145° sous 18 mm. On le cyclise par la méthode habituelle en tétralone III qui distille à 152°-154° sous 18 mm. Sa semi-carbazone fond à 197° (corr.). Krollpfeifer et Schæfer indiquent un point de fusion plus élevé, fait que je n'ai pu expliquer.

Dosage d'azote : 2 mg. 472 de substance ont fourni 0 cm³ 392 d'azote; $t = 24^\circ$; $p = 759$ mm. N o/o trouvé : 18,20; calculé pour C¹³H¹⁷ON³ : 18,18.

d) *Préparation du 2-éthylnaphtol-8* C¹²H¹²O. — Par déshydrogénation, cette tétralone a fourni un éthyl-naphtol fondant à 56°5-57° et son picrate fond à 131°.

Ces constantes sont les mêmes que celles de l'éthyl-naphtol obtenu à partir de l'amino-éthylnaphtalène dont le dérivé acétylé fond à 148°5-149°. La méthode des mélanges a confirmé leur identité.

Variante. — On peut également arriver à ce naphthol par une autre voie que j'avais d'abord employée, ne disposant pas alors d'anhydride succinique, mais présentant certaines difficultés. Voici son schéma :



a) *Préparation du 1-chlorométhyl 4-éthylbenzène (XIV).* — Il a été préparé suivant la méthode bien connue de Blanc qui, on le sait, fixe le groupe CH^2Cl principalement en position para :

Dans un ballon à trois tubulures, on introduit : éthylbenzène... 350 g. (soit environ 3 mol. 5), trioxyméthylène... 30 g. (1 mol.) et chlorure de zinc anhydre. . 15 g. L'excès de carbure a pour but d'éviter la formation de queues trop abondantes.

On démarre l'agitateur et on fait passer un vif courant d'acide chlorhydrique gazeux sec par une tubulure, l'excès sortant par une autre. Il y a échauffement spontané et le trioxyméthylène se dissout. On décante l'eau formée, et, après un lavage à l'eau, on distille. Le dérivé chloré passe à 102°-103° sous 19 mm. Il y en a 110 g. soit un rendement de 72 o/o par rapport au trioxyméthylène.

b) *Préparation de l'acide para-éthylbenzylmalonique*

$C^{12}H^{14}O^4$ (XV). Le dérivé halogéné condensé sur l'éther malonique sodé donne lieu à une réaction extrêmement vive et l'éther obtenu bout à 175° - 178° sous 3 mm. L'acide XV cristallise facilement ; toutefois il est difficile d'en tirer un produit pur, ce qui semble indiquer que la réaction de Blanc n'a pas fourni exclusivement un produit d'addition en para, mais aussi une certaine proportion d'ortho ; ce fait est d'ailleurs connu et constitue une difficulté de ce genre de réaction. Après une cristallisation dans l'acide acétique, cet acide malonique fond à 144° - 145° . C'est celui qui a été employé dans la suite pour éviter de trop grandes pertes.

c) *Préparation de l'acide β -para-éthylphénylpropionique* $C^{11}H^{14}O^2$ (XVI). — Par décarboxylation, l'acide malonique donne un acide assez impur fondant brut à 61° - 63° . On l'a fait recristalliser dans l'acide acétique jusqu'à point de fusion fixe qui est de $73^{\circ}5$. Toutefois la suite des opérations a été conduite avec l'acide fondant à 61° - 63° et l'expérience a prouvé que c'était légitime.

d) *Préparation de l'alcool γ -para-éthylphénylpropylique* $C^{11}H^{16}O$ (XVII). — Par réduction par la réaction de Bouveault et Blanc de l'éther amylique de l'acide précédent (P. E.₁₂ = 169° - 171°), j'ai obtenu l'alcool cherché (P. E.₁₂ = 140°). En raison des difficultés pour définir un produit pur, j'en ai fait la phényluréthane qui fond brute à 50° - 53° et, après des recristallisations dans la ligroïne, le point de fusion correspondant à la phényluréthane pure est de 56° .

e) *Préparation de l'acide γ -paraéthylphénylbutyrique* (XIII). — Le bromure de l'alcool précédent a été transformé en nitrile (P. E.₁₅ = 154° - 155°) et ce dernier saponifié en acide, qui, après cristallisation dans l'acide acétique fond à 70° et par la méthode des mélanges s'est révélé identique à celui préparé par l'autre procédé.

La tétralone qui en est issue donne une semi-carbazone fondant brute à 194° - 197° et après une cristallisation dans l'alcool méthylique à 197° (corr.). Elle est identique à celle déjà préparée, ce qui confirme ce point de fusion.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA SULFONATION DU 2-ÉTHYLNAPHTALÈNE

La sulfonation du 2-éthylnaphtalène a été déjà étudiée par Marchetti et le dérivé sulfoné obtenu par cet auteur a été transformé par fusion alcaline en un éthylnaphtol fondant à 98°. Mais la constitution de ce corps n'avait pas été déterminée (1). C'est le seul travail qui ait été fait jusqu'à présent sur cette question ; donc, si l'on veut avoir des indications supplémentaires il faut se reporter aux travaux qui ont été effectués sur le 2-méthylnaphtalène.

Dziewonski, Schœnovna et Waldmann (2), après avoir remarqué que la sulfonation directe par l'acide sulfurique ne se produit d'une façon notable qu'à une température d'au moins 90°, ont étudié cette opération dans ces conditions ; ils ont ensuite préparé par fusion alcaline le méthylnaphtol correspondant et ils ont établi par une méthode, d'ailleurs pas très rigoureuse que ce naphtol était le 2-méthylnaphtol-6. Cette affirmation est basée sur les considérations suivantes :

Le naphtol obtenu ressemble beaucoup à un β -naphtol ; ce caractère de β naphtol étant admis, ils ont transformé le groupe OH en NH², par une méthode bien connue, puis le groupe CH³ en CO²H par oxydation ; ils sont ainsi arrivés à un acide aminonaphtoïque non encore connu, ou le groupe

(1) *Gazz. Chim. ital.*, 11 (1881), 439.

(2) *Ber. d. chem. Gesells.*, 58 (1925), 1211.

CO^2H ne peut être qu'en β , et dans lequel ils considéraient comme certaine la position en β du groupe NH^2 ; étant donné qu'il y a trois acides aminonaphtoïques possibles répondant à ces conditions, et que deux étaient déjà connus : le 3-amino-carbonique-2 et le 7-aminocarbonique-2, le troisième trouvé par eux ne pouvait-être que le 6-amino-carbonique-2 ; d'où la constitution du naphtol et par conséquent du dérivé sulfoné préparé.

Je suis arrivé à confirmer ce résultat, dans le cas de la sulfonation du 2-éthylnaphtalène, mais d'une façon positive et sans admettre quoi que ce soit, *a priori*, sur la nature du naphtol préparé par fusion alcaline. Cette confirmation ne m'a pas paru inutile; en effet, dans les conditions de température employées par les auteurs cités, conditions que j'ai d'ailleurs reproduites pour le 2-éthylnaphtalène, c'est-à-dire température de 90° à 100° , le naphtalène ordinaire se sulfone principalement en position α et non en position β .

De plus, on ne peut que répéter ici ce qui a déjà été dit pour la nitration, au sujet de la difficulté de l'oxydation de groupes alcoyl en CO^2H . j'ai donc là aussi employé une méthode valable pour n'importe quel radical alcoolique, et basée uniquement sur la possibilité d'introduire ce radical par une synthèse malonique.

J'ai donc d'abord préparé le dérivé sulfoné que j'ai ensuite transformé en un naphtol qui présente le même point de fusion de 98° que celui décrit par Marchetti. Il n'est identique à aucun des naphtols déjà décrit au cours de ce travail. J'ai montré que c'était un 2-éthylnaphtol-6, en l'identifiant avec ce naphtol préparé par la méthode indiquée par le schéma suivant qui ne laisse aucun doute sur sa constitution :

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Sulfonation du 2-éthyl-naphtalène. — On chauffe progressivement et à l'agitation mécanique une molécule de 2-éthyl-naphtalène (156 g.) avec 200 g. d'acide sulfurique à 66° C. Pour assurer une dissolution totale, il faut élever la température à 95°/100° et chauffer pendant quatre heures.

Il est assez difficile d'isoler le dérivé sulfoné formé à l'état de sel de baryum, car ce dernier obtenu par traitement habituel du produit de la réaction par le carbonate de baryum, est extrêmement peu soluble dans l'eau; on n'arrive donc à en séparer que de très faibles quantités du sulfate de baryum qui l'accompagne. Pour obtenir des dérivés caractéristiques du sulfo, j'en ai donc fait le sel de soude en versant le produit de la réaction dans une solution saturée de NaCl; après essorage du sulfonate précipité, puis séchage, il pèse 230 g. ce qui correspond à un rendement de 86 o/o.

Sulfochlorure $C^{12}H^{11}O^2ClS$. — Le sel précédent est purifié par cristallisation dans de l'alcool à 50 o/o.

On mélange 10 g. de sulfonate avec 12 g. de pentachlorure de phosphore; pour améliorer le contact, on ajoute quelques gouttes d'oxychlorure de phosphore; la réaction se déclenche et la masse fond, on reprend par l'eau glacée, le sulfochlorure $C^{12}H^{11}SO^2Cl$ précipite; il fond brut à 67°-69° et après recristallisation dans la ligroïne puis dans le benzène à 69°-69°5; ce qui montre bien qu'il ne s'est formé, pour ainsi dire, qu'un isomère dans la sulfonation.

Sulfamide $C^{12}H^{13}O^2NS$. — Le sulfochlorure est dissous dans le benzène et on fait barboter dans cette solution un courant de gaz ammoniac sec. La sulfamide et le chlorure d'ammonium précipitent; on dissout ce dernier dans l'eau et on recueille la sulfamide $C^{12}H^{11}SO^2NH^2$ qui après cristallisation dans l'alcool fond à 190°-191° (corr.).

Dosage d'azote : 3 mg. 972 de substance ont fourni 0 cm³ 208 d'azote; $t = 25^\circ$; $p = 757$ mm. N o/o trouvé : 5,97; calculé pour $C^{12}H^{13}O^2NS$: 5,96.

Dosage de soufre : 3 mg. 731 de substance ont fourni 3 mg. 60 de BaSO_4 ; S o/o trouvé : 13,26; calculé : 13,61.

Préparation de l'éthylnaphtol $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}$. — Dans un creuset en nickel, on fond avec un peu d'eau une quantité de soude égale à trois fois le poids de sulfonate à traiter. Quand la température atteint $270^\circ\text{--}280^\circ$, on ajoute rapidement le sulfonate de soude, puis on chauffe 10 minutes à 300° . On observe un dégagement assez notable d'éthylnaphtaline; cependant avant cette température, la fusion n'est pas totale. Le produit repris par l'eau ne se dissout qu'incomplètement, la solution est filtrée et l'éthylnaphtol précipité par l'acide chlorhydrique, puis entraîné à la vapeur. Cet entraînement est extrêmement difficile; il faut deux litres d'eau par gramme de naphtol. Le produit entraîné fond brut à $94^\circ\text{--}96^\circ$. J'ai préféré rassembler le naphtol formé au chloroforme. Après deux cristallisations dans la ligroïne, le point de fusion se fixe à $97^\circ\text{--}98^\circ$. Le picrate fond à $106^\circ\text{--}107^\circ$.

En traitant la solution alcaline de cet éthylnaphtol par le sulfate neutre de méthyle, j'en ai préparé l'éther méthylique, qui cristallise de l'alcool en fines paillettes blanches, fondant à 58° et présentant une odeur très agréable de fraise, notablement différente de celle du naphtolate de méthyle ordinaire.

SYNTHÈSE PAR VOIE INDIRECTE DU 2-ÉTHYLNAPHTOL-6 $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}$.

Elle a été réalisée suivant le schéma page 79.

a) *Préparation de l'acide anisyléthylmalonique* $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{O}^5$

I. — J'ai d'abord préparé le chlorure d'anisyle en traitant de l'alcool anisique cristallisé, dissous dans deux fois son poids de benzine, par un courant de gaz chlorhydrique sec; l'éthérisation est très facile et l'eau formée décante; quand on a atteint la saturation, on décante, on lave à l'eau et après avoir chassé la benzine, on distille le chlorure d'anisyle qui passe à 120° sous 18 mm.

Il est condensé sur l'éthylmalonate d'éthyle sodé; cette

condensation est assez difficile et ne donne que 75 o/o de rendement bien qu'on agisse sur un éther malonique déjà substitué. L'éther anisyléthylmalonique obtenu bout à 161° sous 2 mm. L'acide correspondant I cristallisé successivement dans la benzine et dans l'acide acétique fond à 131°5-132°5.

b) *Préparation de l'alcool β -anisylbutylique* $C^{12}H^{18}O^2$ II. — L'acide précédent décarboxylé fournit l'acide α -anisylbutyrique (P. E.₁₃ = 195°) dont l'éther amylique (P. E.₁₃ = 188°-189°) est réduit par la méthode de Bouveault et Blanc en alcool cherché II (P. E.₁₅ = 165°).

c) *Préparation de l'acide β -anisylvalérianique* $C^{13}H^{18}O^3$. III. — La bromuration directe de l'alcool précédent ne donne que des résines; j'en ai donc fait le chlorure par la méthode de M. Darzens (¹).

On dissout 1 mol. (194 g.) d'alcool dans 1,2 mol. (145 g.) de diméthylaniline, et on verse lentement en refroidissant 1,2 mol. (145 g.) de chlorure de thionyle; il y a un léger échauffement; quand on a versé la moitié du chlorure de thionyle, on observe des cristaux, dus à un composé d'addition, qui se redissolvent. On termine en chauffant deux heures à 130°. Après des lavages convenables, le dérivé cherché est distillé (P. E.₁₃ = 160°). Le rendement est de 95 o/o soit 200 g.

Il m'a été impossible de transformer ce chlorure en nitrile par la méthode déjà indiquée, le chlore n'étant pas assez mobile. Je l'ai transformé en iodure; on fait bouillir pendant 15 heures une molécule de chlorure (212 g.) avec une solution de 420 g. de NaI dans 2 000 cm³ d'alcool et on filtre toutes les 3 heures le chlorure de sodium déposé. L'iodure cherché bout à 165° sous 13 mm., il est donc très difficile à séparer du chlorure; pour éviter des pertes inutiles on traite l'ensemble obtenu par un excès de NaCN en présence d'alcool à 85 o/o; après 15 heures d'ébullition, on distille le nitrile cherché (P. E.₁₃ = 172°-175°).

(¹) *C. R. Ac. Sc.*, 152 (1911), 1314.

On le saponifie par 60 heures d'ébullition avec une solution méthyl-alcoolique de potasse. L'acide cherché III distille à 205° sous 13 mm.

d) *Préparation du 2-éthylnaphtol-6* $C^{12}H^{12}O$ VII. — Le chlorure de l'acide précédent (P. E.₁₃ = 175°) a été cyclisé par un procédé déjà décrit en méthoxytétralone IV (P. E.₁₃ = 180°) dont la semicarbazone très soluble dans l'alcool méthylique fond à 171°-172° (corr.). Sa solubilité rend sa purification difficile.

Dosage d'azote: 1 mg. 812 de substance ont fourni 0 cm³ 212 d'azote; $t = 22^\circ$, $p = 756$ mm.; N o/o trouvé : 15 38; calculé pour $C^{14}H^{13}O^2N^3$: 16,09.

Cette cétone a été réduite en 2-éthyl 6-méthoxytétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4) V par la méthode de Clemmensen modifiée par Baranger, déjà décrite. Ce corps est obtenu avec 50 o/o de rendement à cause de la présence de beaucoup de queues; il possède une odeur poivrée agréable et bout à 148°-153° sous 13 mm.

L'éthylméthoxytétraline V est ensuite déshydrogénée par le soufre à la température de 260°; cette opération est extrêmement rapide, le dégagement d'H₂S est tumultueux et dure 5 minutes. L'éthylnaphtolate de méthyle obtenu VI bout à 160° sous 13 mm. et fond à 57°-58°; il est identique à celui obtenu en méthylant l'éthylnaphtol préparé par voie directe à partir de l'éthylnaphtalène.

Pour déméthylér, on fait bouillir ce naphtolate de méthyle avec 10 fois son poids d'acide iodhydrique à 57 o/o; le dégagement d'iodure de méthyle cesse au bout de 3 heures; le naphtol formé est repris par le chloroforme, et cette solution lavée par une solution concentrée d'hyposulfite de soude pour enlever l'iode libre. Après cristallisation, le naphtol obtenu par évaporation du chloroforme fond à 97°-98°; son picrate fond à 107°.

La méthode des mélanges montre que cet éthylnaphtol est identique à celui obtenu directement à partir du 2-éthylnaphtalène.

APPENDICE

Synthèse du 2-éthylnaphtol 7 méthyl-éther. — Elle a été effectuée suivant le schéma p. 79.

a) *Préparation de l'acide éthylparaméthoxyphényl-éthylmalonique* $C^{14}H^{18}O^5$ X. — Le chlorure d'anisyle a d'abord été transformé en cyanure d'anisyle; on ne peut pas employer la méthode habituelle en solution hydroalcoolique à cause de la grande facilité de saponification du chlorure d'anisyle par l'eau; on fait donc l'opération en 60 heures par un excès de cyanure de sodium en suspension dans de l'acétone sèche. Le nitrile obtenu est ensuite transformé en acide VIII par une solution hydroalcoolique de potasse. L'acide déjà connu fond à 88° .

En traitant son éther amylique (P. E.₁₃ = 134°) par la méthode de Bouveault et Blanc, on prépare l'alcool paraméthoxyphényléthylique IX, qui est un solide fondant à 28° (il avait déjà été préparé par Bouveault qui donne un point de fusion de 22°). Son chlorure préparé par la méthode de Darzens est condensé sur l'éther éthylmalonique sodé. L'éther obtenu (P. E.₅ = 200°) est saponifié en acide X fondant à 122° .

b) *Préparation de l'éthylméthoxytétralone* $C^{13}H^{16}O^2$ XII. — L'acide malonique précédent est décarboxylé en acide α -éthyl- β -anisylpropionique XI (P. E.₁₉ = 212°); son chlorure (P. E.₁₉ = 177°) est cyclisé en cétone XII (P. E.₁₇ = 175°) qui est cristallisable et fond à 46° - $46^{\circ}5$.

c) *Préparation du 2-éthylnaphtol-7-méthyl-éther* XIV. — Par la méthode de Clemmensen, on obtient l'éthylméthoxytétraline XIII qui est déshydrogénée par le soufre en éthylnaphtolate de méthyle XIV fondant à 51° - 52° .

Ce dernier corps a été obtenu en trop petite quantité pour qu'on puisse le déméthyliser.

CONCLUSION

L'ensemble de ce travail fait ressortir l'importance considérable des alcoyltétralones, méthoxylées ou non, pour l'étude des β -alcoylnaphtalènes et de leurs dérivés, quel que soit le radical alcoyl. Ce sont ces tétralones qui m'ont servi à préparer un grand nombre de corps nouveaux, et à étudier avec sûreté leur constitution.

Je ferai remarquer, de plus, qu'elles peuvent être des intermédiaires utiles pour la préparation des β -alcoylnaphtalènes eux-mêmes, dans le cas où la préparation que nous avons utilisée se trouverait en défaut. On a, en effet, utilisé le fait que le 2-acétylnaphtalène était un corps cristallisé, facile par conséquent à obtenir pur. Il n'en serait pas de même, peut-être, pour tous les 2-acylnaphtalènes. Mais on pourrait toujours préparer une alcoyltétralone par les procédés indiqués, la réduire en tétraline, puis déshydrogéner cette dernière.

Au cours de ce travail, j'ai réalisé la synthèse des dérivés suivants du 2-éthylnaphtalène :

- le 2-éthyltétrahydronaphtalène (5, 6, 7, 8),
- le 2-éthyltétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4),
- le 2-éthyldécahydronaphtalène,
- le 2-éthyl, 1-nitronaphtalène,
- le 2-éthyl, 1-aminonaphtalène et son dérivé acétylé,
- le 2-éthyl, 8-acétaminonaphtalène,
- le 2-éthyl, 6-sulfamidonaphtalène,
- le 2-éthylnaphtol 1,
- le 2-éthylnaphtol 4,
- le 2-éthylnaphtol 6 et son éther méthylique,

le 2-éthylnaphtol 7 méthyl-éther,

le 2-éthylnaphtol 8.

De plus, j'ai été amené à préparer un grand nombre de corps non encore décrits, dont la nomenclature suit :

l'acide éthyl β -phényléthylmalonique et son diester,

l'acide α -éthyl γ -phénylbutyrique, son amide et son chlorure,

le 2-éthyl, céto-1, tétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4) et sa semi-carbazone,

l'acide β -paraéthyl-phénylpropionique,

l'alcool γ -paraéthylphénylpropylique et sa phényluréthane,

l'acide anisyléthylmalonique et son diester,

l'acide α -anisylbutyrique,

l'alcool β -anisylbutylique,

l'acide β -anisylvalérianique, son nitrile et son chlorure,

le 2-éthyl, 4-céto, 6-méthoxytétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4) et sa semi-carbazone,

le 2-éthyl, 6-méthoxytétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4),

l'acide éthyl-paraméthoxyphényléthylmalonique,

l'acide α -éthyl, β -anisylpropionique,

le 2-éthyl, 1-céto, 7-méthoxytétrahydronaphtalène (1, 2, 3, 4),

le 2-éthyl, 7-méthoxy, tétrahydronaphtaline (1, 2, 3, 4).

Enfin j'ai utilisé également des produits qui avaient déjà été décrits et dont j'ai parfois précisé les constantes physiques.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Réfraction moléculaire.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 juin 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

